JUN 25 1928

1928 No. 5 u. 6

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY, K. ELBS
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 119

FÜNFTES UND SECHSTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 13b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Mai 1928

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze und K. Levin. Über Hydrochalkone und Hydrochalkole 109

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

F. Krollpfeiffer und H. Seebaum. Über die Gasbenzine der Schwelanlage der Gelsenkirchener Bergwerks-A.G. 131

Mitteilung aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck.

M. Henze. Über die Kondensation der α-Cyanzimtsäure durch Cyankalium 157

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Zwangsversteigerung

des dem im Konkurse befindlichen Fabrikbesitzers Dr. phil. Hans Sauermann in Dahme gehörenden 3 ha 96 a 30 qm großen Grundstücks mit Wohnhaus, Fabrik und Acker **am 26. Juni 1928 vorm. 10 1/2 Uhr** an der Gerichtsstelle. In der Fabrik wurde von der im Konkurse befindlichen Chemischen Fabrik Dahme Dr. Förster & Dr. Sauermann das bekannte **Borsyl** hergestellt.

Näheres zu ersehen bei dem Amtsgericht oder dem Konkursverwalter Prozeßagenten Kleemann in Dahme (Mark).

Das Amtsgericht in Dahme (Mark)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Über Hydrochalkone und Hydrochalkole

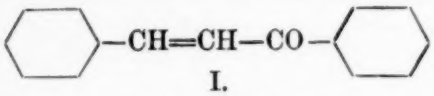
Von

P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze und **K. Levin**

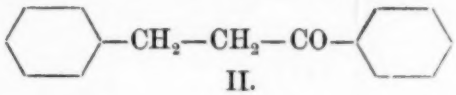
(Eingegangen am 24. Februar 1928)

Im folgenden soll über einige neue Hydrochalkone und Hydrochalkole berichtet werden, die im Anschluß an die synthetischen Arbeiten auf dem Gebiet des Rotholz- und Blauholzfarbstoffes dargestellt worden sind.

Zur Synthese der Hydrochalkone geht man am besten von den Chalkonen (Typus I) aus, die sich mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr im allgemeinen glatt zu den entsprechenden Hydrochalkonen (Typus II) reduzieren lassen.[1])



I.



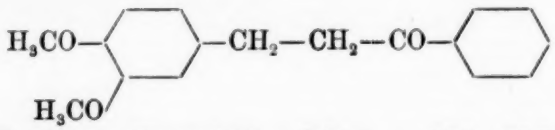
II.

Nur ist es nicht immer ganz einfach, die Hydrochalkone restlos von noch beigemischten, geringen Mengen der Chalkone, die man an den starken Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure erkennen kann, durch bloßes Umkrystallisieren zu befreien. Man hilft sich dann am besten so, daß man die Hydrochalkone in ihre Oxime überführt, diese sorgfältig umkrystallisiert und wieder mit verdünnter Schwefelsäure in Keton und Hydroxylamin spaltet. Interessant ist die Tatsache, daß die Hydrochalkone vielfach lichtempfindlich sind; sie gehen bei der Einwirkung des Lichts in gelbgefärbte Verbindungen über, die noch untersucht werden müssen.

---

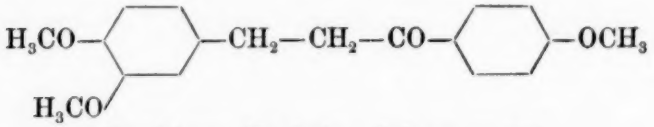
[1]) Vgl. hierzu z. B. E. Bargellini u. L. Bini, Gazz. chim. **41**, II, 435; Chem. Zentralbl. **1912**, I, 826; P. Pfeiffer u. P. A. Negreanu, Ber. **50**, 1465 (1917).

Von Methoxyhydrochalkonen wurden von uns die beiden Verbindungen:



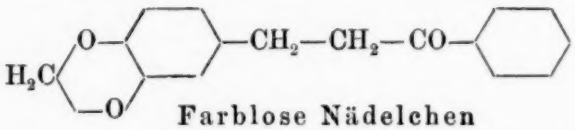
Farblose Krystalle, Schmp. = 67,5—68,5°

und



Farblose Nadeln, Schmp. = 57°

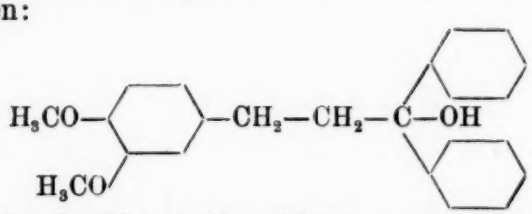
neu dargestellt, denen sich noch die Methylendioxyverbindung:



Farblose Nädelchen

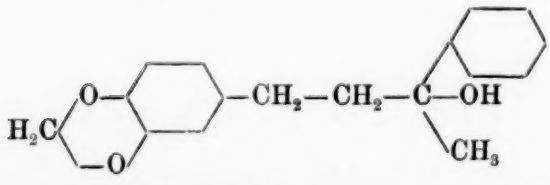
anschließt, die zwar schon von Bargellini und Bini[1]) erhalten worden ist, aber offenbar in nicht ganz reinem Zustande. Dieses Hydrochalkon soll nach den italienischen Forschern bei 35° sintern und bei 39—40° schmelzen; der Schmelzpunkt unseres Produktes liegt bei 57—58°.

Mit Grignardschem Reagens lassen sich die Hydrochalkone in tertiäre Alkohole überführen, von denen die folgenden beiden:



Derbe Krystalle, Schmp. = 102—103°

und



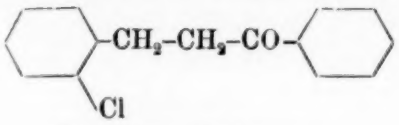
Farblose Krystalle, Schmp. = 50—52°

isoliert wurde.

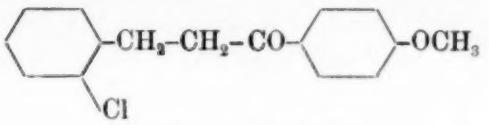
---

[1]) A. a. O.

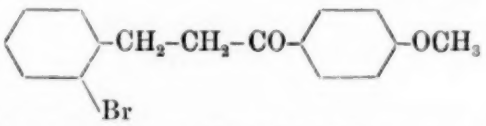
Neu sind auch die drei halogenisierten Hydrochalkone:



Farblose Prismen,
Schmp. = 46,5°



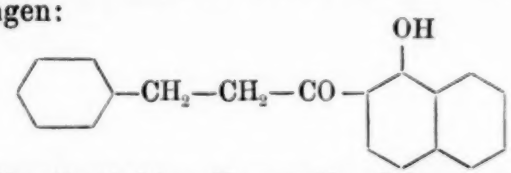
Farblose Nadeln,
Schmp. = 48°



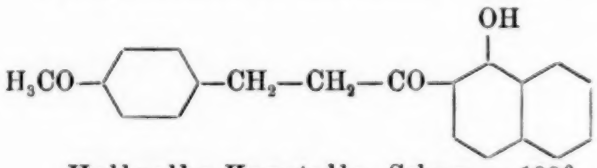
Fast farblose Nadeln, Schmp. = 65°

Wir hofften die bromhaltige Substanz mit Magnesium in Reaktion bringen zu können, um dann aus der „Grignardverbindung" durch intramolekularen Ringschluß ein Hydrindenderivat zu erhalten. Leider erwies sich aber die Bromverbindung als ganz indifferent gegen Magnesium, obgleich o-Bromtoluol unter den gleichen Bedingungen mit Magnesium glatt reagierte.

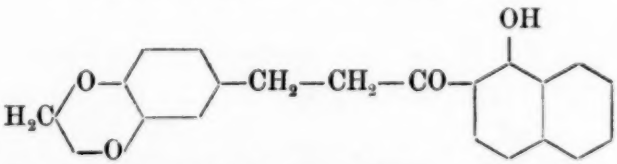
Zu den Naphtho-hydrochalkonen gehören die folgenden Verbindungen:



Hellgelbstichige Krystalle, Schmp. = 98°



Hellgelbe Krystalle, Schmp. = 108°



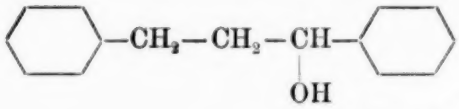
Fast farblose Nadeln, Schmp. = 103—104°

Von diesen ist die methoxylhaltige schon von Pfeiffer und Grimmer[1]) durch katalytische Reduktion von Anisalacetonaphthol erhalten worden. Wir kamen zur gleichen Ver-

[1]) Ber. **50**, 926 (1917).

bindung, als wir das Chalkon mit Zinkstaub und Eisessig reduzierten.

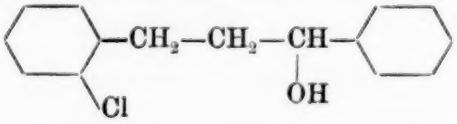
Die Literaturangaben über die Darstellung und die Eigenschaften der Hydrochalkole sind außerordentlich spärlich. Es scheint, daß bisher nur das einfachste Hydrochalkol:



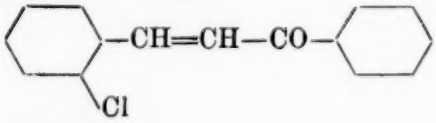
beschrieben worden ist. Es wurde von Perkin und Stenhouse[1]) entdeckt und zuletzt von Straus und Grindel[2]) näher untersucht. Straus ist der erste, der das zähflüssige Hydrochalkol durch ein krystallisiertes Derivat, das Phenylurethan vom Schmp. 82—83°, scharf charakterisiert hat. Wir können die Strausschen Angaben durchaus bestätigen und ein neues krystallisiertes Derivat, den p-Nitrobenzoesäureester vom Schmp. 89—90° hinzufügen. Da sich eine völlige Reinigung des Hydrochalkols durch Hochvakuumdestillation nicht erzielen ließ — es fand beim Destillieren stets partielle Wasserabspaltung statt —, so haben wir das Hydrochalkol über den p-Nitrobenzoesäureester gereinigt. Das so erhaltene Hydrochalkol war, nach der Größe der Hydroxylzahl und dem Wert der Molekularrefraktion zu schließen, fast 100 prozentig.

Bei der Einwirkung von Chlorzink auf Hydrochalkol entsteht unter Wasserabspaltung im wesentlichen Diphenylpropen; Phenylhydrinden konnte nicht nachgewiesen werden.

Ein weiteres Hydrochalkol ist die o-Chlorverbindung:



Zu ihrer Synthese stellt man zunächst aus o-Chlorbenzaldehyd und Acetophenon das Chalkon:

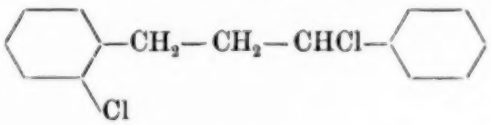


[1]) Soc. **59**, 1008 (1891).

[2]) Ann. Chem. **439**, 276 (1924); vgl. auch Harries u. Hübner, Ann. Chem. **296**, 325 (1897) und Dieckmann u. Kämmerer, Ber. **39**, 3049 (1906).

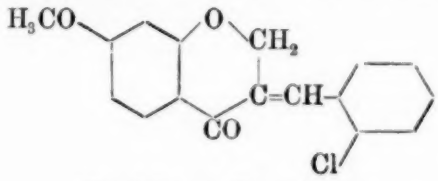
dar und reduziert dieses mit Natriumamalgam und Alkohol direkt zum o-Chlorhydrochalkol, welches unter 1—2 mm Druck bei 152—154° siedet. Auch hier muß das Chalkol über den Nitrobenzoesäureester gereinigt werden, da bei der Destillation eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung erfolgt.

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff geht das Chlorhydrochalkol in den dichlorierten Kohlenwasserstoff:



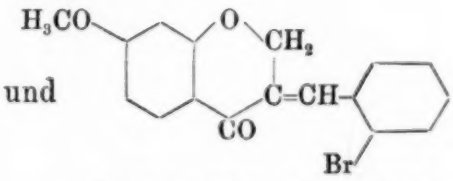
über, der seinerseits durch Einwirkung von Kupferbronze in Phenylhydrinden übergeführt werden sollte. Es bildet sich aber im wesentlichen unter Chlorwasserstoffabspaltung o-Chlordiphenylpropen.

Im Verlauf unserer Untersuchung wurden noch einige Chalkone der Benzalchromanonreihe dargestellt, von denen hier nur die beiden Halogenverbindungen:



Farblose Krystalle,
Schmp. = 132°

und

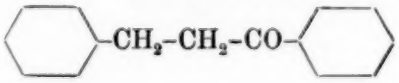


Fast farblose Krystalle,
Schmp. = 164°

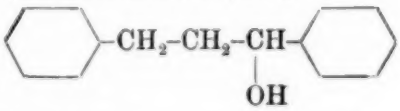
erwähnt seien. Sie sollen zu weiteren synthetischen Versuchen dienen.

Versuchsteil [1])

1. Hydrochalkon und Hydrochalkol (Ku.)



und



Chalkon, das Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Hydrochalkon und Hydrochalkol, wurde nach v. Kostanecki und

[1]) Die bei den einzelnen Verbindungen angegebenen Symbole Ka. (= Kalckbrenner), Ku. (= Kunze) und L. (= Levin) kennzeichnen die betreffenden Mitarbeiter.

Rossbach[1]) durch Kondensation von Acetophenon mit Benzaldehyd dargestellt. Durch Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr ging es glatt in Hydrochalkon vom Schmp. 72° (perlmutterglänzende Schüppchen) über; da die Versuche, dieses Hydrochalkon mit Natriumamalgam weiter zum Hydrochalkol zu reduzieren, sehr schlechte Ausbeuten gaben, so wurde das Chalkon selbst mit Natriumamalgam behandelt (vgl. hierzu Harries und Hübner[2]).

Darstellung des rohen Hydrochalkols. Man trägt in eine Lösung von 20 g Chalkon in 1 Liter Alkohol unter kräftigem Rühren 350 g $2^1/_2$ prozent. Natriumamalgam ein, wobei die Flüssigkeit durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure dauernd schwach sauer gehalten wird. Nach beendeter Reaktion entfernt man das Quecksilber und das ausgeschiedene Natriumsulfat, destilliert den Alkohol weitgehend ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, äthert aus, dunstet den Äther ab und destilliert den öligen Rückstand unter vermindertem Druck. Ausbeute an dickflüssigem Öl meist 75% der Theorie; Siedepunkt bei 2 mm Druck 151—153°, bei 13 mm Druck 188—191°.

Da sich das rohe Hydrochalkol durch Destillation nicht völlig frei von Beimengungen erhalten ließ — es trat stets teilweise Wasserabspaltung ein —, so mußte es über den p-Nitrobenzoesäureester gereinigt werden.

Darstellung des p-Nitrobenzoesäureesters. Man erhitzt ein Gemisch von 1,1 g Hydrochalkol, 1 g p-Nitrobenzoylchlorid, 0,5 g Pyridin und 10 ccm Benzol 6 Stunden lang auf dem Wasserbade, versetzt mit Äther, wäscht die ätherische Schicht mit verdünnter Natronlauge und destilliert den Äther ab. Es hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der, aus Ligroin umkrystallisiert, eine weiße, asbestartige Masse vom Schmp. 89—90° bildet.

6,402 mg gaben 0,222 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{19}O_4N$:		Gefunden:
N	3,88	3,97%

Darstellung des Phenylurethans. Auf die übliche Art und Weise aus rohem Hydrochalkol und Phenylisocyanat

---

[1]) Ber. **29**, 1492 (1896).

[2]) Ann. Chem. **296**, 325 (1897).

dargestellt, bildet das Phenylurethan nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin farblose Nadeln, die sich zu Büscheln zusammenlagern. Schmp. 82—83°. Ausbeute an Rohprodukt 90% der Theorie.

0,1656 g gaben 5,73 ccm N bei 0° und 760 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{21}O_2N$:		Gefunden:
N	4,23	4,33 %

Darstellung des reinen Hydrochalkols. Man erwärmt eine Lösung von 5 g p-Nitrobenzoesäureester in 50 ccm 5 prozent. alkoholischer Kalilauge etwa 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbade auf 50—60°, säuert an und filtriert die ausgeschiedene p-Nitrobenzoesäure ab. Das alkoholische Filtrat wird abgedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, das Ganze ausgeäthert und die ätherische Schicht mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt das Hydrochalkol als hellgelbes, dickflüssiges Öl zurück; es wird etwa 7 Stunden lang im Vakuum bei 80° getrocknet.

0,2766 g gaben nach der Methode von Zerewitinoff[1]) (als Lösungsmittel diente phenolfreies Anisol) 32,0 ccm CH_4 bei 15° u. 762 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O$:		Gefunden:
OH	8,02	8,35 %

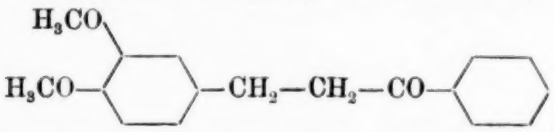
Bestimmung der Molekularrefraktion. 2,155 ccm Substanz wogen bei 23° 2,2872 g (Pyknometerbestimmung). $D_{23°} = 1{,}0614$. Der Brechungsexponent, bestimmt mit einem Zeiss-Pulfrichschen Refraktometer (Ablesegenauigkeit $\pm 1'$), betrug: $n_D^{21°} = 1{,}5724$. Die Molekularrefraktion (Formel von Lorenz-Lorentz) ergab sich so zu 65,8. Durch Addition der Atomrefraktionen (entnommen der Tabelle in E. Rimbach, Physikalisch-chemisches Praktikum) berechnet sich der Wert 66,1.

Wasserabspaltung aus dem Hydrochalkol. 10 g Hydrochalkol wurden 6 Stunden lang mit 25 g frisch geschmolzenem Chlorzink auf 130° erhitzt, wobei die Reaktionsmasse häufig umgerührt wurde. Nach dem Erkalten wurde Wasser hinzugefügt, das Ganze etwas angesäuert und dann ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein ziemlich dick-

[1]) Ber. **40**, 2023 (1907).

flüssiges, braungelb gefärbtes Öl. Es wurde durch Bestimmung der Jodzahl, der Bromaddition und der Hydroxylzahl näher charakterisiert, wobei sich ergab, daß neben etwa 6% unverändertem Hydrochalkol, je nach der Darstellung, 30—47% Diphenylpropen vorhanden waren. Über die Natur des Restes können wir nichts Bestimmtes aussagen. Die Destillation des Öls im Vakuum oder mit Wasserdampf zeigte jedenfalls, daß sich das gesuchte Phenylhydrinden höchstens in Spuren gebildet hatte.

2. 3,4-Dimethoxy-hydrochalkon (L.),



Darstellung des entsprechenden Chalkons nach Kauffmann und Kieser[1]). Citronengelbe Nädelchen vom Schmp. 85°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure gelborange lösen.

Zur Hydrierung versetzt man eine Lösung von 5 g Chalkon in etwa 45 ccm Eisessig mit 0,6 g Platinmohr, evakuiert, schließt an den Wasserstoffgasometer an und schüttelt kräftig. Nach etwa dreimal 24 Stunden ist der Versuch beendet; das Platin wird abfiltriert, das Filtrat mit viel Wasser verdünnt und mit fester Soda annähernd neutralisiert. Es fällt ein grünes, bald erstarrendes Öl aus. Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zugabe von etwas Tierkohle. Ausbeute etwa 70% der Theorie. Farblose Krystalle, die bei 67,5—68,5° schmelzen.

7,600 mg gaben 21,015 mg CO_2 und 4,491 mg H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	75,56	75,41 %
H	6,72	6,61 „

Oxim. Dargestellt aus 0,3 g Keton, 0,4 g salzsaurem Hydroxylamin, 0,8 g Ätzkali (gelöst in 3 ccm Wasser) und 12 ccm Alkohol. Sechsstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: farblose Kryställchen vom Schmp. 109°.

5,590 mg gaben 0,2342 ccm N bei 17° und 766 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
N	4,92	4,97 %

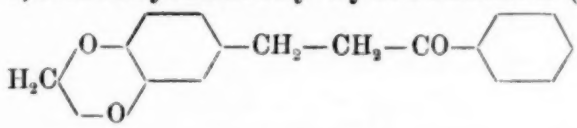
[1]) Ber. 46, 3788 (1913).

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid. Man gibt eine Lösung von 1 g „Hydrochalkon“ in absolutem Äther tropfenweise zu der ätherischen Lösung der äquivalenten Menge Phenylmagnesiumbromid, erwärmt eine Stunde lang auf dem Wasserbade und arbeitet wie üblich auf. Ausbeute an Rohprodukt 0,75 g. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert: Gut ausgebildete, derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 102—103°; spielend löslich in Toluol und Aceton, sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Petroläther.

5,107 mg gaben 14,892 mg CO_2 und 3,223 mg H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{24}O_3$:		Gefunden:
C	79,31	79,53 %
H	6,95	7,06 „

3. 3,4-Methylendioxy-hydrochalkon (L.),



Dieses Keton ist schon von Bargellini und Bini[1]) beschrieben worden; unsere Beobachtungen stimmen mit denen der italienischen Forscher nicht völlig überein.

Ausgangsmaterial ist Piperonalacetophenon: Hellgelbe Krystalle vom Schmp. 120°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure blutrot mit violettstichig rotem Ablauf lösen. Hydrierung in Eisessiglösung auf die übliche Art mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin. Angewandt wurden 1 g Chalkon, 50 ccm Eisessig und 0,2 g Platinmohr. Aus 80 prozentigem, wäßrigem Alkohol umkrystallisiert: Schöne, farblose Nädelchen vom Schmp. 57—58°. Nach Bargellini und Bini sintert der Hydrokörper bei 35° und schmilzt bei 39—41° durch. Ausbeute etwa 90% der Theorie. — Auch in alkoholischer Lösung verläuft die Hydrierung glatt.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung zunächst hellgelb, doch geht die Farbe bald in smaragdgrün über. Bei längerem Liegen im Sonnenlicht (etwa 8 Tage lang) färbt sich die Substanz kanariengelb; die Farbe bleibt im Dunkeln bestehen. Bargellini und Bini haben keine Gelbfärbung im Licht beobachtet.

[1]) Chem. Zentralbl. 1912, I, 826.

7,345 mg gaben 20,381 mg CO_2 und 3,814 mg H_2O.

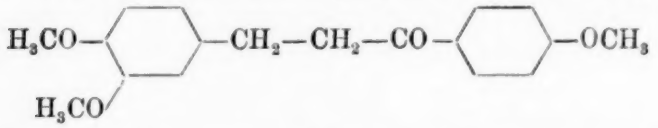
Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	75,59	75,68 %
H	5,55	5,81 „

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid. Man gibt 5 ccm einer aus 10 g Jodmethyl, 1,7 g Magnesium und 50 ccm Äther hergestellten Grignardlösung zur Lösung von 1,8 g Keton in absolutem Äther. Es entsteht sofort ein zähflüssiger, erst gelblich, dann grün gefärbter Niederschlag, der sich zum Teil wieder auflöst. Man erhitzt noch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad, arbeitet wie üblich auf und krystallisiert das Rohprodukt aus verdünntem Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmp. 50—52°, deren Mischprobe mit dem Hydrochalkon vom Schmp. 57—58° bei 36° schmilzt, also starke Depression zeigt. — Am Licht verändert das Carbinol seine Farbe nicht. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich ein Olefin, welches Permanganat in Acetonlösung sofort entfärbt. Das Carbinol ist spielend löslich in Benzol und Aceton, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzin.

8,440 mg gaben 23,457 mg CO_2 und 5,204 mg H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	75,55	75,80 %
H	6,72	6,90 „

4. 3,4,4′-Trimethoxyhydrochalkon (L.),



Darstellung des entsprechenden Chalkons nach Kauffmann und Kieser.[1]) Aus Alkohol umkrystallisiert: Derbe, hellgelbe, schwach grünstichige Nadeln vom Schmp. 91°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangestichig roter Farbe und carminfarbenem Ablauf. — Die Hydrierung des Chalkons wurde mit 1,5 g Substanz, gelöst in 100 ccm Alkohol, unter Zusatz von 0,2 g Platinmohr durchgeführt. Nachdem die Lösung farblos geworden war, wurde vom Platin abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbad auf etwa 20 ccm eingeengt

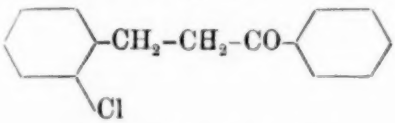
[1]) Ber. 46, 3788 (1913).

und filtriert. Beim Erkalten schied sich das Hydrochalkon in schönen, farblosen Nadeln ab (Ausbeute 1,2 g), die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 57°. Die Verbindung färbt sich auch bei wochenlangem Liegen am Licht nicht gelb. Konzentrierte Schwefelsäure löst hellbraungelb mit farblosem Ablauf; bei längerem Stehen der Lösung tritt deutliche, grüne Fluorescenz auf, die allmählich äußerst lebhaft wird (Bildung eines Pyryliumsalzes?).

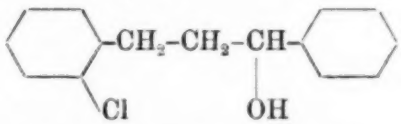
7,891 mg gaben 20,892 mg CO_2 und 4,816 mg H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_4$:		Gefunden:
C	72,00	72,20 %
H	6,72	6,83 „

5. 2-Chlorhydrochalkon und 2-Chlorhydrochalkol (Ku.),



und



a) 2-Chlorchalkon. 2-Chlorchalkon wird durch Kondensation von o-Chlorbenzaldehyd mit Acetophenon nach der Methode von Claisen erhalten. Es entsteht zunächst ein Öl, welches durch Impfen mit p-Methoxychalkon zum Erstarren gebracht werden kann. Ausbeute an Rohprodukt 85—95% der Theorie. Aus Methylalkohol mehrfach umkrystallisiert: Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 51,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Ligroin, Chloroform und Aceton, schwerer löslich in Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit oranger Farbe und grüngelbem Ablauf.

0,1406 g gaben 0,0843 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{11}OCl$:		Gefunden:
Cl	14,62	14,83 %

b) 2-Chlorhydrochalkon. Die Hydrierung des 2-Chlorchalkons zum 2-Chlorhydrochalkon geschieht in Eisessiglösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von 15—20% Platinmohr (bezogen auf den Chalkonkörper). 1 g 2-Chlorchalkon verbrauchten etwas mehr als 95 ccm Wasserstoff, bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck. Nach beendeter Reaktion filtriert man den Katalysator ab, dampft das Filtrat ein und preßt den allmählich erstarrten Rückstand auf Ton ab. Ausbeute 66%

der Theorie. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Kleine, farblose Prismen, die sich büschelförmig aneinander lagern und bei 46,5° schmelzen. Da sich die Krystalle in konzentrierter Schwefelsäure hellgoldgelb lösen (mit grüngelbem Ablauf), so enthalten sie noch etwas unreduziertes 2-Chlorchalkon; Reinigung über das Oxim.

Das Oxim entsteht leicht aus gleichen Mengen Keton, Hydroxylaminhydrochlorid und wasserfreiem Natriumacetat in wenig 70 prozent. Alkohol, bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad. 0,5 g Keton gaben 0,5 g rohes Oxim. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 113°.

5,721 mg Oxim gaben 0,271 ccm N bei 22° und 761 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}ONCl$:		Gefunden:
N	5,40	5,49 %

Erwärmt man die Lösung des Oxims in wenig Eisessig mit einer geringen Menge 10 prozent. wäßriger Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbad, so ist das Oxim völlig hydrolysiert. Das regenerierte 2-Chlorhydrochalkon krystallisiert in fast farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 46,5°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure grünstichig gelb, mit fast farblosem Ablauf lösen.

4,449 mg Hydroketon gaben 2,565 mg AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{13}OCl$:		Gefunden:
Cl	14,50	14,26 %

c) 2-Chlorhydrochalkol. Man behandelt 10 g Chlorchalkon gelöst in 400 ccm Alkohol mit 145 g $2^1/_2$ proz. Natriumamalgam. Reaktionsdauer etwa 2 Stunden. Das rohe 2-Chlorhydrochalkol bildet ein dickflüssiges, hellgelbes Öl vom Siedepunkt 152—154° bei 1—2 mm Druck. — Reinigung des Alkohols über den p-Nitrobenzoesäureester. Die Darstellung dieser Verbindung entspricht ganz der des entsprechenden Esters des Hydrochalkols (siehe weiter oben). Man krystallisiert sie zweckmäßig aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol um. Farblose, kleine, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 115°.

6,210 mg gaben 0,191 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_4ClN$:		Gefunden:
N	3,54	3,59 %

Zur Hydrolyse wird der Ester mehrere Stunden lang mit 5% prozent. alkoholischer Kalilauge auf 50° erwärmt (man nimmt auf 8,5 g Ester etwa 50 ccm Lauge). Isolierung des Alkohols wie beim Hydrochalkol. Das gereinigte Chlorhydrochalkol bildet ein hell orangefarbenes, sehr zähflüssiges Öl, das etwa 7 Stunden lang bei 80° und 15 mm Druck getrocknet wird. Die Farbe wird durch eine geringfügige Zersetzung des Alkohols bei der Hydrolyse des Esters bedingt. Durch Vakuumdestillation läßt sich der Alkohol nicht weiter reinigen, da beim Erhitzen auf höhere Temperatur Wasserabspaltung einsetzt.

Hydroxylgruppenbestimmung. 0,4057 g gaben beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid 38,8 ccm CH_4 bei 14° und 750 mm; 0,4828 g gaben 47,9 ccm CH_4 bei 14° und 750 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}Cl(OH)$:		Gefunden:	
OH	6,89	6,81	7,07 %

Dichtebestimmung. 2,155 ccm Chlorhydrochalkol wogen bei 21° 2,5076 g. $D_{21} = 1{,}1636$.

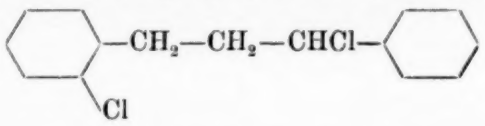
Bestimmung des Brechungsvermögens. $n^D_{18} = 1{,}5831$, also MR = 70,83 (Lorenz-Lorentzsche Formel); durch Addition der Atomrefraktionen berechnet sich die Molekularrefraktion zu 71,06.

Zur näheren Charakterisierung des Chlorhydrochalkols wurde noch das Phenylurethan dargestellt. Gleich molekulare Mengen von Chlorhydrochalkol und Phenylisocyanat wurden 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es entstand ein dunkelbrauner, zäher Sirup, der beim Behandeln mit Ligroin krystallinisch wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose, feine Nadeln vom Schmp. 100,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer löslich in Ligroin. Ausbeute an Rohprodukt 80% der Theorie.

5,148 mg gaben 0,173 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2NCl$:		Gefunden:
N	3,83	3,91 %

d) α-Chlor-α-phenyl-γ-(o-chlorphenyl)-propan,



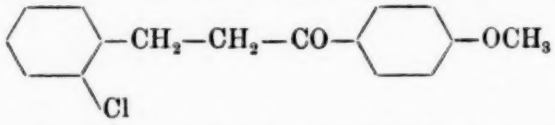
Darstellung dieser Verbindung in Anlehnung an eine von Dieckmann und Kämmerer[1]) gegebene Vorschrift. Man leitet in das 2-Chlorhydrochalkol bei 60° trockenen Chlorwasserstoff ein. Schon nach kurzer Zeit trübt sich das Öl und nimmt einen dunkleren Ton an; bald scheidet sich dann in ziemlicher Menge Wasser aus. Nach eintägigem Einleiten von HCl wird das Wasser abgetrennt und das Öl nochmals mit trockenem HCl behandelt. Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes ergibt in der Hauptsache ein schwach gelb gefärbtes, dünnflüssiges Öl vom Sdp. 151—154° (bei 2 mm Druck). Ausbeute etwa 70% der Theorie. Bei der Destillation bleibt ein zähes Harz zurück.

0,1951 g gaben 0,1876 g AgCl.
0,1763 g „ 0,1694 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{14}Cl_2$:		Gefunden:	
Cl	26,76	23,80	23,77 %

Wie die Bestimmung der Jodzahl zeigte, enthielt unser Dichlorkörper etwa 10% o-Chlordiphenylpropen, welches wahrscheinlich durch HCl-Abspaltung bei der Vakuumdestillation entstanden war. — Der Versuch, aus dem Dichlordiphenylpropan durch Chlorabspaltung mit Kupferbronze α-Phenylhydrinden darzustellen, mißlang.

6. 2-Chlor-4'-methoxyhydrochalkon (Ku.),



Man kondensiert o-Chlorbenzaldehyd mit p-Methoxyacetophenon zum 2-Chlor-4'-methoxychalkon und reduziert diese Verbindung mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Platin.

---

[1]) Ber. **39**, 3049 (1906).

Die Kondensation erfolgt auf die übliche Weise. Ausbeute sehr gut. Perlmutterglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 89—90°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer löslich in Alkohol, noch schwerer in Ligroin. Aus Ligroin mehrfach umkrystallisiert: Schmp. 91,5—92°. Konzentrierte Schwefelsäure löst tieforange mit orangegelbem Ablauf.

0,1272 g gaben 0,0660 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	13,01	12,84 %

Reduktion von 1 g Chalkon in Eisessiglösung mit 0,2 g Platinmohr und etwa 90 ccm Wasserstoff (bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck). Ausbeute etwa 50%. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose, kleine Nädelchen vom Schmp. 48,5°. Sehr leicht löslich in Ligroin, Äther, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig. Weitere Reinigung des Hydrochalkons über das Oxim.

Das Oxim bildet feine Nädelchen vom Schmp. 90—91°, die sehr leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Äther und Chloroform sind.

5,532 mg gaben 0,239 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2ClN$:		Gefunden:
N	4,83	4,96 %

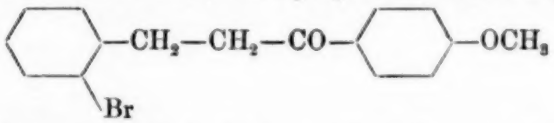
Das aus dem Oxim mit Eisesig und Schwefelsäure regenerierte „Hydrochalkon" krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 48°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure schwach gelb mit farblosem Ablauf lösen.

2,539 mg gaben 1,312 mg AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	12,92	12,78 %

Alle Versuche, das Chlormethoxyhydrochalkon mit Natriumamalgam zum entsprechenden Hydrochalkol zu reduzieren, verliefen negativ.

7. 2-Brom-4′-methoxyhydrochalkon (Ka.),



Man stellt zunächst 2-Brom-4′-methoxychalkon her und reduziert dieses Chalkon mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin.

a) 2-Brom-4′-methoxychalkon. Man erhitzt eine Lösung von 1 g p-Methoxyacetophenon und 1,4 g o-Brombenzaldehyd [dargestellt aus o-Bromtoluol mit Chromylchlorid[1])] in 5 ccm Alkohol bis zum Sieden und gibt 1 ccm 10 prozent. Natronlauge hinzu. Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen kühlt man ab und saugt die auskrystallisierten, seidenartigen, schwach grünlich gefärbten langen Nadeln ab. Ausbeute 0,75 g. Aus Alkohol umkrystallisiert: Fast farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 79,5°. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine schön orangefarbene Lösung mit tiefgelbem Ablauf.

4,902 mg gaben 2,916 mg AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2Br$:		Gefunden:
Br	25,23	25,32 %

o-Brombenzaldehyd läßt sich bei dieser Kondensation durch o-Brombenzalchlorid ersetzen.

b) 2-Brom-4′-methoxyhydrochalkon. Reduktion von 1 g Chalkon im Hydrierungsapparat in 10 ccm Eisessig mit 83 ccm Wasserstoff (16°) bei Gegenwart von 0,3 g Platinmohr. Nach dem Filtrieren und Abdampfen der Eisessiglösung hinterbleibt ein Öl, welches strahlig-krystallinisch erstarrt und dann bei 50° schmilzt. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Fast farblose (leicht grünliche) Nadeln vom Schmp. 65°, welche mit konzentrierter Schwefeläure kaum noch Halochromie zeigen.

2,805 mg gaben 1,610 mg AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2Br$:		Gefunden:
Br	25,08	24,43 %

Zur Überführung in das Oxim gibt man zur Lösung von 1 g Keton in 5 ccm Alkohol eine Lösung von 2,1 g salzsaurem Hydroxylamin und 2,4 g wasserfreiem Natriumacetat in wenig Wasser und kocht das Ganze 24 Stunden lang auf dem Wasserbade. Aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose, derbe Prismen vom Schmp. 99,5—100°. Ausbeute 0,9 g reines Oxim.

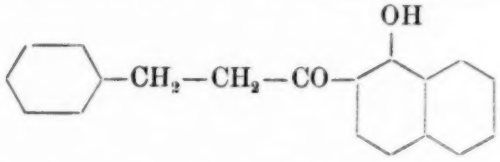
5,044 mg gaben 0,185 ccm N bei 16,5° und 752 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2NBr$:		Gefunden:
N	4,19	4,28 %

[1]) Ch. M. Stuart u. W. J. Elliott, Soc. 53, 803 (1888).

Durch Erwärmen der Eisessiglösung des Oxims mit 10 prozent. wäßriger Schwefelsäure wird das Hydroketon in reinem Zustand vom Schmp. 65° zurückgewonnen.

8. Dihydro-benzal-2-aceto-1-naphthol (L.),



Man stellt zunächst nach v. Kostanecki[1]) durch Kondensation von Acetonaphthol mit Benzaldehyd Benzalaceto-1-naphthol dar. Orangefarbene Blättchen vom Schmp. 129°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe und gelbrotem Ablauf lösen. Dann reduziert man 1 g Benzalacetonaphthol in 50 ccm Eisessig so lange mit Wasserstoff bei Gegenwart von 0,2 g Platinmohr, bis die anfangs orange Farbe der Lösung nach schwach Gelbgrün umgeschlagen ist, isoliert das Reduktionsprodukt wie üblich und krystallisiert es aus Eisessig um. Ausbeute 75% der Theorie. Hellgelbstichige Krystalle vom Schmp. 98°, die in Alkohol, Eisessig und Toluol leicht löslich sind und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe und farblosem Ablauf lösen.

7,398 mg gaben 22,421 mg CO_2 und 3,980 mg H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	82,61	82,65 %
H	5,80	6,02 „

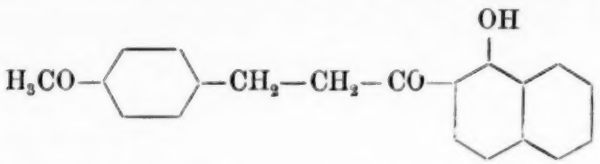
Acetylderivat. Erhalten durch Erwärmen der Substanz mit Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schöne, fast farblose Nädelchen, die zu sternartigen Gebilden zusammengewachsen sind. Schmp. 89—90°. Eine Mischprobe mit dem Grundkörper schmolz bei 78°.

8,752 mg gaben 25,505 mg CO_2 und 4,585 mg H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	79,24	79,48 %
H	5,70	5,86 „

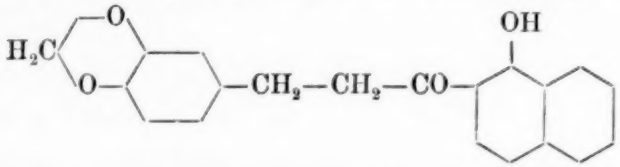
[1]) Ber. 31, 705 (1898).

9. Dihydro-anisal-2-aceto-1-naphthol (L.),



Entsteht nach Pfeiffer und Grimmer[1]) in guter Ausbeute durch katalytische Reduktion von Anisalacetonaphthol. Zur Reduktion mit nascierendem Wasserstoff versetzt man eine Lösung von 0,9 g Anisalacetonaphthol in wenig Eisessig unter gelindem Erwärmen so lange portionsweise mit Zinkstaub, bis die orangerote Farbe der Lösung in Hellgelb-Grün umgeschlagen ist. Dann filtriert man vom Zinkstaub ab, verdünnt das Filtrat mit viel Wasser und neutralisiert weitgehend mit fester Soda. Es entsteht ein reichlicher, dunkelgelber Niederschlag, der durch Dekantieren abgetrennt und dann aus Eisessig umkrystallisiert wird. Hellgelbe Krystalle, die bei 108° schmelzen und mit dem auf katalytischem Wege erhaltenen Produkt vom Schmp. 108° keine Depression zeigen. Konzentrierte Schwefelsäure löst gelb mit farblosem Ablauf. Die Ausbeute ist schlecht.

10. Dihydro-piperonal-2-aceto-1-naphthol (L.),



Man löst möglichst weitgehend 0,5 g Piperonal-acetonaphthol [dargestellt nach v. Kostanecki[2]); Schmp. 156°] in 75 ccm Eisessig, gibt 0,15 g Platinmohr hinzu und leitet Wasserstoff ein, bis die ursprünglich lebhaft orangerote Farbe in Hellgelb-Grün umgeschlagen ist. Aufarbeiten wie üblich. Aus Alkohol umkrystallisiert: Feine, fast farblose (schwach bräunliche), mehrere Zentimeter lange Nadeln vom Schmp. 103 bis 104°. Ausbeute 90% der Theorie. Konzentrierte Schwefel-

[1]) Ber. **50**, 926 (1917); dort ist der Schmelzpunkt der Substanz zu 114° angegeben.

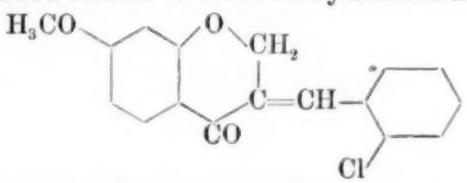
[2]) Ber. **31**, 707 (1898).

säure löst mit gelber bis gelbbrauner Farbe und farblosem Ablauf.

7,307 mg gaben 20,160 mg CO_2 und 3,461 mg H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	75,00	75,25 %
H	5,04	5,30 „

11. o-Chlorbenzal-7-methoxychromanon (Ka.),



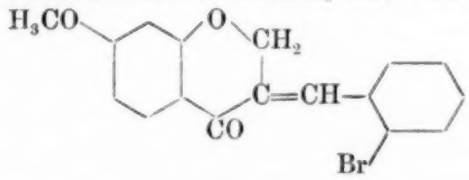
Man erhitzt eine Lösung äquivalenter Mengen von 7-Methoxychromanon und o-Chlorbenzaldehyd in möglichst wenig Alkohol zum Sieden und gibt tropfenweise 10 prozent. wäßrige Natronlauge bis zur Orangefärbung hinzu. Dann läßt man das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, worauf es allmählich krystallinisch erstarrt. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmp. 132°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schön oranger Farbe und gelbem Ablauf.

5,268 mg gaben 2,538 mg AgCl.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3Cl$:		Gefunden:
Cl	11,80	11,92 %

Reduktion der Benzalverbindung in Eisessiglösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin. Man nimmt auf 0,5 g Benzalverbindung 25 ccm Eisessig und 0,2 g Platinmohr. Auf die übliche Weise aufgearbeitet und aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 75°. — Das Oxim des Hydrierungsproduktes schmilzt bei 162—163°.

12. o-Brombenzal-7-methoxychromanon (Ka.),

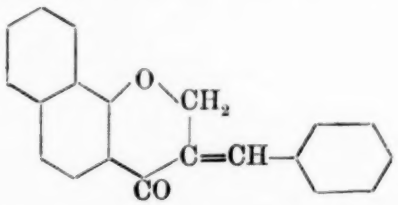


Man gibt zur warmen Lösung von 1,1 g o-Brombenzaldehyd und 1,1 g 7-Methoxychromanon in 1 ccm Alkohol 5 Tropfen

10 prozent. Natronlauge. Die Lösung färbt sich intensiv rotorange; nach dem Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in farbloser, fein krystallinischer Form aus. Aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert: Fast farblose, leicht grünlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 164°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelboranger Farbe und gelbem Ablauf lösen.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3Br$:		Gefunden:
Br	23,16	22,72 %

13. Benzal-naphthochromanon (L.),



Entsteht durch Kondensation von Naphthochromanon mit Benzaldehyd. Naphthochromanon selbst wurde nach Pfeiffer und Grimmer[1]) durch katalytische Reduktion des Naphthochromons erhalten. Schmelzpunkt des reinen Naphthochromanons 102° (Pfeiffer und Grimmer geben 104,5° an).

Zur Darstellung des Benzal-naphthochromanons versetzt man eine Lösung von 0,3 g Naphthochromanon und 0,15 g Benzaldehyd in 3 ccm Alkohol mit 1 ccm 10 prozentiger wäßriger Natronlauge (es tritt sofort Rotfärbung ein), erhitzt bis eben zum Sieden und überläßt die Flüssigkeit sich selbst. Nach etwa einer Stunde beginnt die Ausscheidung kleiner Nädelchen, nach etwa 24 Stunden ist die Reaktion beendet. Der abgesaugte, auf Ton abgepreßte Niederschlag bildet nach dem Umkrystallisieren aus 70 prozent. Alkohol oder 70 prozent. Eisessig feine, gelbe Nädelchen, die sich auf dem Filter zu glänzenden, gelben Flächen verfilzen. Schmp. 131—132°; Ausbeute etwa 50 % der Theorie. Spielend löslich in Alkohol, Eisessig, Toluol, unlöslich in Wasser.

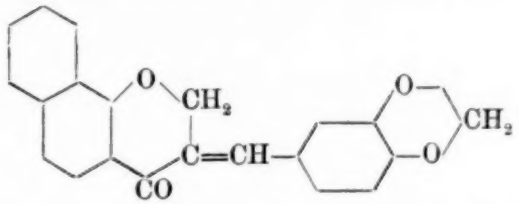
---

[1]) Ber. **50**, 926 (1917).

6,530 mg gaben 20,128 mg CO_2 und 3,038 mg H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	83,92	84,06 %
H	4,93	5,20 „

14. Piperonal-naphthochromanon (L.),

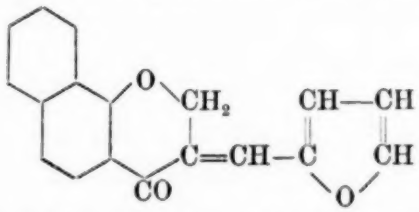


Man versetzt eine konzentrierte, alkoholische Lösung von 1 g Naphthochromanon und 0,75 g Piperonal mit 1,5 ccm 10 prozent. wäßriger Natronlauge, erhitzt bis eben zum Sieden und überläßt die Lösung sich selbst. Nach etwa 2 Stunden ist die Flüssigkeit zu einem graugrünen Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt und auf Ton abgepreßt wird. Die Mutterlauge gibt bei weiterem Stehen nur noch schwarze, harzartige Produkte. Aus sehr wenig Eisessig umkrystallisiert: Hellgelbe, feine Nädelchen vom Schmp. 170—171°. Ausbeute etwa 25% der Theorie. Löslichkeiten wie bei der Verbindung 13. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe.

6,631 mg gaben 18,500 mg CO_2 und 2,728 mg H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	76,36	76,09 %
H	4,27	4,60 „

15. Fural-naphthochromanon (L.),



Versetzt man eine Lösung von 0,3 g Naphthochromanon und 0,15 g frisch destilliertem Furfurol in wenig Alkohol mit 1 ccm 10 prozent. wäßriger Natronlauge, so scheidet sich bald ein orangefarbener, krystalliner Niederschlag aus. Man erwärmt vorsichtig kurze Zeit und läßt dann 2 Stunden lang

bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das gelbe Reaktionsprodukt bildet, aus 80 prozentigem Eisessig umkrystallisiert, schöne, cadmiumsulfid-gelbe, glitzernde Nädelchen vom Schmelzpunkt 145°, die sich in Eisessig, Alkohol und Toluol spielend lösen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe. Ausbeute etwa 50% der Theorie.

8,089 mg gaben 23,258 mg CO_2 und 3,339 mg H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	78,26	78,42 %
H	4,38	4,62 „

Bonn, Chemisches Institut, Februar 1928.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über die Gasbenzine der Schwelanlage der Gelsenkirchener Bergwerks-A.G.

Von

F. Krollpfeiffer und **H. Seebaum**

(Eingegangen am 15. März 1928)

Gelegentlich seiner Arbeiten[1]) über den Urteer aus der Steinkohle der Zeche Fürst Hardenberg bat uns F. Schütz um die Untersuchung der nach der Teerscheidung aus den Gasen noch erhältlichen kondensierbaren Produkte, der sogenannten „Gasbenzine“.[2]) Das von uns untersuchte Produkt war bei der Gelsenkirchener Anlage in etwa der $3^1/_2$ fachen Menge der „Teerbenzine“ durch Waschen der Schwelgase mit dem Tropföl der bei etwa 200—300° siedenden Fraktion des Steinkohlenteers und Abtreiben des Waschöles mit Wasserdampf in der üblichen Weise gewonnen. Nach unseren Untersuchungen bestehen die niedrig siedenden neutralen Anteile überwiegend aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind in den bis 70° siedenden Fraktionen durchschnittlich nur in einer Menge von etwa 30% vertreten. Die von 79—82° siedende Fraktion besteht zu etwa 40% aus Benzol und enthält nur noch 3—4% gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Von den gesättigten Kohlenwasserstoffen isolierten wir n-Pentan, 2-Methyl-pentan und n-Hexan. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe versuchten wir nach Abscheidung in Form ihrer Dibromide durch Behandlung mit Zinkstaub aus diesen zu regenerieren und auf diese Weise zu isolieren. Hierbei

[1]) Ber. **56**, 162, 869, 1091, 1967 (1923); **57**, 421, 619, 623 (1924).
[2]) Ber. **57**, 620 (1924).

gelang durch Ozonabbau der Nachweis des 2,3-Pentens in den Fraktionen 33—36° und 36—40°, des 2-Methyl-2,3-butens in der Fraktion 36—40°. Von den Hexenen konnte die Anwesenheit des 2-Methyl-2,3-pentens wahrscheinlich gemacht werden. Cyclopentadien ließ sich in den von 33—44° siedenden Gasbenzinen nachweisen, in der Fraktion 40—50° Schwefelkohlenstoff. An Benzol ermittelte man in den Gesamtgasbenzinen einen Gehalt von 4—5%, an Aceton und Methyläthyl-keton zusammen etwa 1%.

Fraktionierte Destillation der Gasbenzine

Bei einer orientierenden Destillation an einer 1 m langen Kolonne (Birektifikator von Golodetz, gefüllt mit Raschigringen aus Glas) lieferten 1750 g der nicht weiter vorbehandelten Gasbenzine folgende Fraktionen[1]):

Siedeintervall:	Menge:
15— 36°	150 g
36— 63°	135 g
63— 83°	270 g
83—106°	230 g
106—135°	332 g
135—173°	342 g
173—202°	192 g
Teeriger Kolbenrückstand	25 g
Verlust an nicht kondensierten Benzinen .	74 g

Die Fraktion 174—202° schied beim Abkühlen auf Zimmertemperatur 4 g, beim folgenden Abkühlen im Gemisch von Eis und Salz weitere 19 g Naphthalin aus. 1,5 g Naphthalin lieferten noch das gelbe viscose Destillat des über 202° siedenden teerigen Kolbenrückstandes, so daß man insgesamt 24,5 g, also 1,3% des Gewichts der Gasbenzine an Naphthalin erhielt. Von einer genauen Naphthalinbestimmung konnte abgesehen werden, da ja das hier gefundene Naphthalin sicherlich nur in ganz untergeordneter Menge aus dem Schwelgas stammt.

---

[1]) Destilliert wurde bis 135° mit nicht isolierter, bis 173° mit gegen Wärmeverlust isolierter Kolonne, über 173° mit Hempelschem Fraktionieraufsatz von 35 cm Länge. Auf Kondensation der bei Wasserkühlung nicht kondensierbaren Anteile wurde verzichtet, sie erscheinen deshalb als Verlust.

Die Hauptmenge des Naphthalins ist bei der Abtreibung der Gasbenzine mit Wasserdampf aus dem Waschöl in diese übergegangen. Im folgenden haben wir uns eingehend mit der Untersuchung der bis 85° siedenden neutralen Leichtbenzine unter Verzicht auf die Untersuchung der schwer kondensierbaren Anteile, also mit etwa einem Drittel der Gesamtmenge der Gasbenzine, beschäftigt.

Die mehrmals zur Entfernung der unwesentlichen Mengen saurer Anteile mit 2 prozent. Natronlauge behandelten rohen Gasbenzine lieferten nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über geglühtem Natriumsulfat bei der ersten Destillation an der gut wirkenden Kolonne folgende niedrig siedende Fraktionen:

Siedeintervall:	Annähernder Prozentgehalt vom gesamten Gasbenzin:
9—36°	10,0 %
36—62°	6,5 „
62—67°	6,0 „
67—70°	4,5 „
70—84°	7,5 „
Rest	64,0 „
Verlust an nicht kondensierten Anteilen .	1,5 „

Durch Weiterverarbeitung der einzelnen Anteile nach den Prinzipien der fraktionierten Destillation[1]) siedeten schließlich nach mehrfacher Fraktionierung größere Mengen in engbegrenzten Temperaturintervallen. Der Anteil dieser so erhaltenen natürlichen Fraktionen an den Gesamtgasbenzinen betrug:

Siedeintervall:	Prozentgehalt vom gesamten Gasbenzin:
33—36°	etwa 2,9 %
36—40°	„ 1,5 „
63—67°	„ 4,0 „
67—70°	„ 4,2 „
79—82°	„ 1,6 „

Diese natürlichen Fraktionen haben wir nun einer eingehenden chemischen Untersuchung auf die in ihnen enthaltenen

[1]) Von der Wiedergabe genauerer Daten der Fraktionierung sei an dieser Stelle abgesehen, sie finden sich in der Dissertation von H. Seebaum, Marburg 1924.

Kohlenwasserstoffe unterzogen. Unsere Arbeitsmethode entwickelten wir an der der Menge nach größten Fraktion vom Sdp. 67—70°, aus welchem Grunde wir sie auch zunächst an dieser Fraktion kurz wiedergeben.

Gasbenzinfraktion von 67—70°

$d_4^{20} = 0{,}704$, $n_{He}^{20} = 1{,}4013$, Bromzahl = 108,9

Isolierung des gesättigten Kohlenwasserstoffs: Aus 100 g der Fraktion entfernte man geringe Mengen schwefelhaltiger Verbindungen (Sulfide) durch Schütteln mit einer konzentrierten Lösung von Quecksilberchlorid und ließ das so gereinigte Produkt bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur in 100 ccm eisgekühlte konzentrierte Schwefelsäure einlaufen. Den nicht angegriffenen Anteil schied man nach Abtrennung der durch die Umsetzungsprodukte der Olefine schwarzbraun gefärbten Schwefelsäure durch Destillation von den in ihm gelösten Polymerisationsprodukten. Das von 68—70° übergehende Destillat schüttelte man bei Zimmertemperatur mehrfach mit 12 prozent. rauchender Schwefelsäure, bis bei kurzer Einwirkung keine merkliche Verfärbung der Säure mehr eintrat. Nach Waschen mit Wasser, verdünnter Sodalösung und Trocknen über Natriumsulfat siedete die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs von 68,6—69°. Dieser Siedepunkt änderte sich bei nochmaliger Destillation über Natrium nicht. Die Bestimmung der Dampfdichte und der physikalischen Konstanten lassen keinen Zweifel über die Identität mit n-Hexan.

0,0894 g gaben 25,3 ccm Luft bei 17° und 750 mm.
0,0911 g „ 25,45 ccm Luft bei 17° und 750 mm.

C_6H_{14}: Ber. M 86,1. Gef. M 86,8, 88,0

Sdp. 68,6—69°. — $d_4^{16,6} = 0{,}6624$. — $d_4^{20} = 0{,}660$. — $n_\alpha = 1{,}37478$, $n_{He} = 1{,}37673$, $n_\beta = 1{,}38123$, $n_\gamma = 1{,}38496$ bei 16,6°. — $n_{He}^{20} = 1{,}3752$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{14}:	29,77	29,91	0,47	0,74
Gef.:	29,74	29,88	0,46	0,72

Physikalische Konstanten	n-Hexan aus Gasbenzin	Literaturangaben		
		Eisenlohr[1])	Brühl[2])	Schütz[3])
Sdp.	68,6—69°	68,3—68,4°	68,3—68,4°	68—69°
d_4^{20}	0,660	0,660	0,660	0,705
n_{He}^{20}	1,3752	—	—	—
n_D^{20}	—	1,3754	1,3754	1,3980
n_α^{20}	1,3732	1,3734	1,3734	—

Der gegen Schwefelsäure beständige Anteil der Fraktion 67—70°, also der Gehalt an n-Hexan, beträgt etwa 20%.

Versuche zur Charakterisierung und Isolierung des ungesättigten Anteils der Fraktion 67—70°: Die Anwendung eines selektiv wirkenden Lösungsmittels zur Abtrennung und Gewinnung der 80% ungesättigten Verbindungen, wie es z. B. das Edeleanuverfahren[4]) zur Raffination der Erdöle im flüssigen Schwefeldioxyd mit Erfolg benutzt, schien hier wenig aussichtsreich.[5]) Orientierende Versuche zur Charakterisierung der beim Abbau mit Permanganat erhaltenen Produkte führten zu schwer trennbaren Gemischen, in denen lediglich Ameisensäure einwandfrei nachgewiesen werden konnte. Versuche, die in Frage kommenden Hexene durch Wasseranlagerung in Hexylalkohol überzuführen, was A. Michael und N. Hartmann[6]) beim Hexen aus Mannit durchführen konnten, verliefen trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht in dem erwünschten Sinne.

Erfolgversprechender schien uns die Abscheidung der ungesättigten Anteile in Form ihrer Bromadditionsprodukte und ihre Regeneration aus diesen. Über ihre Konstitution sollte uns dann der Ozonabbau nach Harries Aufklärung verschaffen.

Da die direkte Bromierung der von den Sulfiden befreiten

[1]) Z. f. phys. Chem. **75**, 588 (1911).

[2]) Ann. Chem. **200**, 183 (1879).

[3]) Ber. **56**, 869 (1923). Diese Konstanten sind von $d_4^{9,6}$ bzw. $n_D^{9,6}$ auf d_4^{20} bzw. n_D^{20} umgerechnet.

[4]) Z. f. angew. Chem. **36**, 573 (1923).

[5]) Vgl. hierzu Frank und Arnold, Z. f. angew. Chem. **36**, 217 266 (1923).

[6]) Ber. **39**, 2150 (1906).

Fraktion 67—70° mit flüssigem Brom selbst bei guter Kühlung unter Dunkelfärbung wenig einheitlich verlief, benutzte man, um auch die Anwendung eines Lösungsmittels zur Verdünnung des Broms zu vermeiden, einen trockenen Kohlensäurestrom zur Einführung des Broms im gasförmigen Zustande. Unter diesen Bedingungen wurde das Brom zunächst glatt addiert, später trat allerdings auch hierbei Dunkelfärbung ein. Beim Auftreten von Bromwasserstoff im Abgas stellte man die Bromzufuhr ab. 200 g der so behandelten Fraktion lieferten nach Waschen mit Wasser, verdünnter Sodalösung und Trocknen über Chlorcalcium bei der Destillation zunächst unter mäßigem Vakuum etwa 67 g tiefsiedendes Destillat, in dem neben dem gesättigten Anteil noch ungesättigte Produkte vorlagen. Vom Abdestillieren der unbromierten leicht flüchtigen Bestandteile an der Kolonne unter gewöhnlichem Druck sah man ab, da einerseits hierbei stets Bromwasserstoffabspaltung eintrat, andererseits bereits während der Bromierung ein großer Teil dieser Produkte durch den Kohlensäurestrom infolge ihrer großen Dampfspannung entführt war, so daß keine quantitativ verwertbaren Zahlen zu erwarten waren. Unter 12 mm Druck destillierte dann nach einem sehr geringen Vorlauf fast die ganze Menge (140 g) von 70—95° über. Das zuerst durchsichtige schmutziggrüne Destillat färbte sich beim Stehen dunkler. Nach nochmaligem Durchschütteln mit verdünnter Sodalösung lieferte das über Chlorcalcium getrocknete Destillat bei der fraktionierten Destillation im Vakuum unter 12 mm Druck 100 g eines von 73—81° siedenden farblosen Öles, dessen Hauptmenge bei nochmaliger Vakuumdestillation unter 12 mm Druck von 75—77° überging.

0,2331 g gaben 0,3590 g AgBr.

Berechnet für $C_6H_{12}Br_2$:		Gefunden:
Br	65,53	65,54 %

$Sdp._{12}'' = 75—77°$. — $d_4^{25,5} = 1,6105$. — $d_4^{20} = 1,616$. — $n_\alpha = 1,50528$, $n_{He} = 1,50878$, $n_\beta = 1,51718$, $n_\gamma = 1,52413$ bei 25,5°. — $n_{He}^{20} = 1,5113$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{12}Br_2$:	44,95	45,19	0,82	1,33
Gef.:	44,94	45,21	0,90	1,41

	Sdp.	Druck	d_4^{20}	n_D^{20}	n_{He}^{20}
Dibromhexan aus Gasbenzin	75—77°	12″	1,616	—	1,5113
1,2-Dibromhexan[1])	77—78°	15″	1,586*	1,5031*	—
„ [2])	82—83°	11″	1,588*	—	—
2,3-Dibromhexan?[3]) . . .	195—197°	—	1,577*	—	—
„ [4])	78°	12″	—	—	—
2,3-Dibrom-2-methyl-pentan[5])	82—84°	16″	1,581*	—	—
„ [6])	70°	14″	1,576*	1,5040*	—
„ [7])	73—75°	16″	1,584	—	—
3,4-Dibrom-2,2-dimethyl-butan[8])	91—92°	14″	1,586*	—	—

* Diese Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet.

Zur Bestimmung der Bromzahl benutzte man die Methode von McIlhiney[9]), die neben der Menge des addierten Broms auch über etwa in Nebenreaktion erfolgte Substitution Auskunft gibt.

0,9522 g verbrauchten 1,1990 g Br, davon zur Addition 1,0371 g Br, Bromzahl: 108,9.

Das Dibromhexan vom $Sdp._{12}$″ 75—77° spaltete bei einstündigem Kochen mit Dimethylanilin keinen Bromwasserstoff ab. Zur Regeneration des zugrunde liegenden ursprünglichen ungesättigten Kohlenwasserstoffs behandelte man das Dibromderivat mit Zinkstaub. Nach Beobachtungen von A. Bayer[10]) geben bekanntlich die Dibromide von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die beide Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, diese beim Behandeln mit Zinkstaub unter Regeneration der ihnen zugrunde liegenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe wieder ab. Der Ozonabbau des so erhaltenen

[1]) Beresteyn, Bull. Soc. Chim. Belgique **25**, 293 (1911).
[2]) Kirrmann, Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**, 988 (1926).
[3]) Hecht u. Strauss, Ann. Chem. **172**, 69 (1874).
[4]) Welt, Ber. **30**, 1494 (1897).
[5]) Ipatiew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**, 368 (1895).
[6]) Risseghem, Bull. Soc. Chim. Belgique **32**, 144 (1923).
[7]) Read u. Fletscher, Chem. Zentralbl. **1925**, II, 462.
[8]) Claessens, Bl. [4] **5**, 113 (1909).
[9]) Am. Soc. **21**, 1087 (1899).
[10]) Ann. Chem. **245**, 169 (1888).

Hexens und der der ursprünglichen Gasbenzinfraktion 67—70° sollten dann zum Nachweis der Identität des Hexens aus dem Dibromid mit dem ursprünglich vorhandenen Hexen dienen, da ja die Möglichkeit der Verschiebung der Doppelbindung bei der Regeneration des Hexens aus dem Dibromid, wenn auch wenig wahrscheinlich, nicht absolut ausgeschlossen ist.

In einen mit 50 ccm langer Kolonne verbundenen Rundkolben ließ man 100 g Dibromhexan ($Sdp._{12}$ 73—81°) langsam zu einer Aufschlämmung von 80 g Zinkstaub in 300 ccm Eisessig tropfen. Das schon durch die Reaktionswärme in die Kolonne steigende Hexen wurde zum Schluß durch Erhitzen des Eisessigs abdestilliert. Der zwischen 60° und 70° übergehende Anteil betrug nach Waschen mit Wasser und verdünnter Sodalösung über Chlorcalcium getrocknet 16 g (etwa 47% der Theorie). Bei weiterer Fraktionierung ging fast die ganze Menge von 62—65° über.

0,3318 g verbrauchten nach McIlhiney 0,6381 g Br, davon addiert: 0,6131 g Br = 97,2% Hexen.

Für die Bestimmung der physikalischen Konstanten zerlegte man weiter in die Destillate: I. Sdp. 62,5—64° (7 g), II. Sdp. 64—64,4° (6 g).

I. Sdp. 62,5—64°. — $d_4^{15,7} = 0{,}6921$. — $d_4^{20} = 0{,}690$. — $n_\alpha = 1{,}39523$, $n_{He} = 1{,}39772$, $n_\beta = 1{,}40380$, $n_\gamma = 1{,}40897$ bei 17,5°. — $n_{He}^{20} = 1{,}3958$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{12}:	29,27	29,44	0,56	0,88
Gef.:	29,15	29,31	0,56	0,89

II. Sdp. 64—64,4°. — $d_4^{15,4} = 0{,}6940$. — $d_4^{20} = 0{,}691$. — $n_\alpha = 1{,}39562$, $n_{He} = 1{,}39821$, $n_\beta = 1{,}40428$, $n_\gamma = 1{,}40943$ bei 15,4°. — $n_{He}^{20} = 1{,}3962$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{12}:	29,27	29,44	0,56	0,88
Gef.:	29,09	29,26	0,57	0,90

(Vgl. die Tabelle S. 139 oben.)

Abbauversuche des ungesättigten Anteils der Fraktion 60—70° mit Ozon: Nach den Arbeiten von Harries[1]) waren beim Ozonabbau von Hexenen besondere Schwierigkeiten zu erwarten. Aus diesem Grunde studierten wir zunächst die direkte Einwirkung von Ozon auf die bei 67—70°

[1]) Ann. Chem. **374**, 333 (1910).

	Sdp.	d_4^{20}	n^{20}	n_{He}^{20}	n_D^{20}
Hexen aus Gasbenzin I	62,5—64°	0,690	1,3930	1,3958	—
„ „ „ II	64—64,4°	0,691	1,3936	1,3962	—
2-Methyl-penten-(2)[1] I	64,3—65,8°	0,685	1,3948	1,3975	—
„ II	64—66°	0,685	1,3950	1,3976	—
„ [2] . .	66,7—67,1°	0,688*	1,3980*	—	1,4005*
„ [3] . .	66—69°	—	—	—	—
„ [4] . .	65—67°	—	—	—	—
2-Methyl-penten-(1)[5] . .	64—66°	—	—	—	—
Hexen-(1)[6]	67°	0,686*	1,3943*	—	1,3973*
„ [7]	62°	0,682*	—	—	—
Hexen aus Mannit[8] . .	67°	0,688*	1,3937*	—	—
Hexen, Gemisch?[9] . .	67°	0,685	—	—	1,397
Hexen aus Teer[10] . .	etwa 70°	0,696*	—	—	1,3956*
Hexen-2, Kahlbaum[11] .	67—68°	0,6825*	1,3935*	—	1,3960*

* Diese Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet.

siedende Gasbenzinfraktion.[12] 100 g lieferten etwa 50 g viscoses Ozonid, dessen Zersetzung zu wohldefinierten einheitlichen Produkten aber Schwierigkeiten bereitete. In den 4—5 g sauren Spaltprodukten, die inkonstant von 50—185° destillierten, konnten einwandfrei lediglich Spuren von Ameisensäure nachgewiesen werden. Beim Versuch, die erhaltenen 15 g neutralen Öle zu fraktionieren, zersetzten sie sich stürmisch. Lediglich die bei der Zersetzung des Ozonids aus den Abgasen mit

[1] Synthetisch dargestellt aus Äthyl-i-propyl-carbinol bzw. Dimethyl-n-propyl-carbinol.

[2] Risseghem, Bull. Soc. Chim. Belgique **32**, 144 (1923).

[3] Read u. Fletscher, Chem. Zentralbl. **1925**, II, 462.

[4] Klingstedt, Ber. **58**, 2368 (1925).

[5] Brooks-Humphrey, Am. Soc. **40**, 831 (1918).

[6] Eisenlohr, Ph. Ch. **75**, 588 (1911).

[7] Kirrmann, Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**, 988 (1926).

[8] Landolt-Jahn, Ph. Ch. **10**, 302 (1892).

[9] v. Auwers, Ann. Chem. **415**, 109 (1918).

[10] Meyer u. Tanzen, Ber. **46**, 3194 (1913).

[11] Brühl, dies. Journ. [2] **49**, 240 (1894).

[12] Von der ausführlichen Wiedergabe experimenteller Einzelheiten sehen wir an dieser Stelle ab, sie sind in der Dissertation von H. Seebaum, Marburg 1924, zu finden.

Wasser ausgewaschenen geringen Mengen leicht flüchtiger Aldehyde bzw. Ketone konnten mit Hilfe von p-Nitrophenylhydrazin abgeschieden werden. Bei der fraktionierten Fällung mit p-Nitrophenylhydrazin erhielt man bei 108—110° und bei etwa 130° schmelzende Anteile in einer Gesamtmenge von 1 g. Das niedriger schmelzende Produkt bildete nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin und dreimaligem Umkrystallisieren aus 50 proz. Alkohol braungelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 112—113,5°. Es war nicht identisch mit dem von Neuberg[1]) beschriebenen p-Nitrophenylhydrazon des n-Butan-β-aldehyds vom gleichen Schmelzpunkt.

3,470 mg gaben 0,661 ccm N bei 14° und 742 mm.
3,685 mg „ 0,697 ccm N bei 14° „ 742 mm.[2])

p-Nitrophenylhydrazon von $C_5H_{10}O$: Ber. N 19,0. Gef. N 22,1, 22,0 %.
von C_3H_6O: Ber. N 21,76 %.

Eine Mischprobe mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Propionaldehyds (Schmp. 123—124°) schmolz bei 117°, eine solche mit dem des Acetons (Schmp. 148—149°) ergab eine Depression des Schmelzpunktes um 20°. Der bei 130° schmelzende Anteil schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Alkohol bei 143—144°. Eine weitere Reinigung erlaubte die geringe Menge nicht. Eine Mischprobe mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Acetons zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Nach allem besteht die Wahrscheinlichkeit, daß hier Gemische der p-Nitrophenylhydrazone des Propionaldehyds und Acetons vorliegen, was auf die Anwesenheit von 2-Methyl-penten-(2) schließen läßt. Der Propionaldehyd könnte allerdings auch durch Ozonabbau des symmetrischen Diäthyl-äthylens entstanden sein. Für die Bildung des Acetons käme außer dem 2-Methyl-penten-(2) noch das Tetramethyl-äthylen in Frage. Letzteres wäre aber durch Auffinden seines festen Dibromids (Schmp. 170°) bei Anwesenheit wesentlicher Mengen der Beobachtung nicht entgangen. Zum Vergleich haben wir 2-Methyl-penten-(2) durch Wasserabspaltung sowohl aus dem Äthyl-i-propylcarbinol als auch aus dem Dimethyl-n-propylcarbinol dargestellt.

[1]) Biochem. Zeitschr. **67**, 33 (1915).

[2]) Für die Ausführung dieser Mikroanalysen sind wir Herrn Dipl.-Ing. Dr. M. Oberlin zu bestem Dank verpflichtet.

Dimethyl-n-propylcarbinol: In die stark gekühlte ätherische Lösung der magnesiumorganischen Verbindung aus 49,3 g n-Propylbromid und 9,8 g Magnesium ließ man unter kräftigem Rühren 11,6 g Aceton langsam eintropfen. Das nach $^1/_2$ stündigem Nachrühren durch Zersetzen mit eiskalter Salmiaklösung gewonnene Carbinol siedete nach dem Trocknen über Natriumsulfat und zweimaliger Rektifikation von 117—122° (19 g). Masson[1]) Sdp. 124°, Willcox-Brunel[2]) Sdp. 122,1 bis 122,9°, Read und Fletscher[3]) Sdp. 122—124°.

Sdp. 117—122°. — $d_4^{15,7} = 0{,}8127$. — $d_4^{20} = 0{,}809$. — $n_\alpha = 1{,}41037$, $n_{He} = 1{,}41257$, $n_\beta = 1{,}41747$, $n_\gamma = 1{,}42161$ bei 15,7°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4107$.

	M_α	M_D	$M_\alpha - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{14}O'$:	31,29	31,43	0,47	0,76
Gef.:	31,15	31,30	0,48	0,75

Äthyl-i-propylcarbinol: Aus 75 g i-Propylbromid, 15 g Magnesium und 17 g Propylaldehyd erhielt man in gleicher Weise 17 g Carbinol, Sdp. 121—127°, Faworsky[4]) Sdp. 125 bis 127°.

Sdp 121—127°. — $d_4^{15,8} = 0{,}8269$. — $d_4^{20} = 0{,}823$. — $n_\alpha = 1{,}41741$, $n_{He} = 1{,}41957$, $n_\beta = 1{,}42452$, $n_\gamma = 1{,}42876$ bei 15,8°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4177$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{14}O'$:	31,29	31,43	0,47	0,76
Gef.:	31,08	31,22	0,46	0,74

Die Wasserabspaltung aus den Carbinolen geschah unter Eiskühlung durch Auftropfen auf die doppelte Menge Phosphorpentoxyd und anschließende Destillation. Die Destillate rektifizierte man nach Waschen mit verdünnter Sodalösung und Trocknen über Chlorcalcium, zum Schluß über Natrium.

2-Methyl-penten-(2) aus Dimethyl-n-propylcarbinol: 19 g Carbinol lieferten 6 g Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 64,3—65,8°.

0,2751 g verbrauchten nach Mc Ilhiney 0,5374 g Br, davon addiert: 0,5111 g Br = 97,8% Hexen.

---

[1]) Compt. rend. **132**, 483 (1901).
[2]) Am. Soc. **38**, 1821 (1916).
[3]) Chem. Zentralbl. **1925**, II, 462.
[4]) Dies. Journ. [2] **88**, 674 (1913).

Sdp. 64,3—65,8°. — $d_4^{16,1} = 0{,}6870$. — $d_4^{20} = 0{,}685$. — $n_\alpha = 1{,}39661$, $n_{He} = 1{,}39919$, $n_\beta = 1{,}40453$, $n_\gamma = 1{,}41075$ bei 16,1°. — $n_{He}^{20} = 1{,}3975$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{12}:	29,27	29,44	0,56	0,89
Gef.:	29,45	29,62	0,58	0,92

2-Methyl-penten-(2) aus Äthyl-i-propylcarbinol: Aus 17 g Carbinol 5 g Kohlenwasserstoff. Sdp. 64—66°.

0,2665 g verbrauchten 0,5163 g Br, davon addiert: 0,4850 g = 95,8 % Hexen.

Sdp. 64—66°. — $d_4^{14,5} = 0{,}6880$. — $d_4^{20} = 0{,}685$. — $n_\alpha = 1{,}39750$, $n_{He} = 1{,}39998$, $n_\beta = 1{,}40629$, $n_\gamma = 1{,}41170$ bei 14,5°. — $n_{He}^{20} = 1{,}3976$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{12}:	29,27	29,44	0,56	0,89
Gef.:	29,47	29,63	0,58	0,93

Die Ozonisierung der so erhaltenen Hexene ließ sich trotz Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel selbst bei guter Kühlung nur in Mengen von 3—4 g durchführen und endete selbst unter diesen Bedingungen mehrmals mit dem Zerknall der Charge. Das bei der Zersetzung der Ozonide durch Einleiten der Abgase in eine wäßrige Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin erhaltene Gemisch von p-Nitrophenylhydrazonen verhielt sich beim Umkrystallisieren aus 50 prozent. Alkohol wie ein aus äquimolekularen Mengen von Propionaldehyd und Aceton erhaltenes p-Nitrophenylhydrazongemisch. Zur Isolierung der beiden Komponenten reichten die Mengen nicht. An eine Aufarbeitung der sauren Spaltprodukte war wegen der geringen Mengen nicht zu denken.

Bei der Aufarbeitung einer Ozonidspaltung von 5 g des über das Dibromhexan aus den Gasbenzinen isolierten Hexens konnte lediglich eine geringe Menge eines roh bei 104° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazons erhalten werden. Es schmolz nach viermaligem Umkrystallisieren — ein weiteres Umkrystallisieren erlaubte die geringe Menge nicht — aus verdünntem Alkohol von etwa 108—109°. Eine Mischprobe mit dem bei 109—110° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazon des i-Valeraldehyds zeigte eine Depression des Schmelzpunktes um etwa 28°.

Gasbenzinfraktion 33—36°

Die 10% der von 9—36° übergehenden Gasbenzine lieferten bei viermaliger Rektifikation[1]) eine Hauptfraktion von 33—36°, deren Anteil an den Gesamtgasbenzinen 2,9% betrug. $d_4^{20} = 0{,}671$, $n_{He}^{20} = 1{,}3825$, Bromzahl 153,9. Alle anderen in engen Grenzen übergehenden Fraktionen traten ihrer Menge nach zurück und seien deshalb nur kurz durch Angabe der Bromzahl und Siedepunkte ihrer Dibromide charakterisiert.

Fraktion vom Sdp.	Bromzahl	Sdp. des Dibromids
9—16°	161,8	161—171°
16—20°	168,7	167—173°
20—28°	160,6	63— 67° bei 14″
28—33°	157,0	63— 67° „ 13″

Gesättigter Anteil der Fraktion 33—36°: Etwa 26% sieden nach Rektifikation über Natrium von 35,2—36,5°.

0,5503 g gaben 15,8 ccm Luft bei 15° und 749 mm.

C_5H_{12}: Ber. M 72,1. Gef. M 77,8.

Sdp. 35,2—36,5°. — $d_4^{16,1} = 0{,}6423$. — $d_4^{20} = 0{,}640$. — $n_\alpha = 1{,}36253$, $n_{He} = 1{,}36447$, $n_\beta = 1{,}36902$, $n_\gamma = 1{,}37300$ bei 16,1°. — $n_{He}^{20} = 1{,}3627$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_5H_{12}:	25,17	25,29	0,40	0,63
Gef.:	24,93	25,05	0,40	0,64

Ungesättigter Anteil der Fraktion 33—36°:

0,5178 g verbrauchten 0,8317 g Br, davon addiert: 0,7966 g Br. Bromzahl 153,9.

200 g der Fraktion lieferten bei Verarbeitung in der für die Gewinnung des Dibromhexens beschriebenen Weise 100 g zweimal im Vakuum rektifiziertes Dibromid vom $Sdp._{14}$ 56–66°. Bei nochmaliger Rektifikation im Vakuum gingen unter 15 mm Druck 60 g (I) von 57,5—62° und 35 g (II) von 62—66° über. Beim Sieden unter Luftdruck trat bei beiden Fraktionen geringe Zersetzung ein.

I. 0,3305 g gaben 0,5398 g AgBr.
II. 0,3021 g „ 0,4973 g AgBr.

Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$:		Gefunden:	
Br	69,52	69,51	69,82%

[1]) Einzelheiten vgl. Dissertation H. Seebaum, Marburg 1924.

I. Sdp.$_{15}$ 57,5—62°. — $d_4^{17,2}$ = 1,6730. — d_4^{20} = 1,670. — n_α = 1,50728, n_{He} = 1,51083, n_β = 2,51957, n_γ = 1,52689 bei 17,2°. — n_{He}^{20} = 1,5096.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_{10}Br_2$:	40,36	40,57	0,75	1,21
Gef.:	40,92	41,16	0,82	1,31

II. Sdp.$_{15}$ 62—66°. — $d_4^{17,4}$ = 1,6907. — d_4^{20} = 1,687. — n_α = 1,50960, n_{He} = 1,51316, n_β = 1,52190, n_γ = 1,52935 bei 17,4°. — n_{He}^{20} = 1,5120.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_{10}Br_2$:	40,36	40,57	0,75	1,21
Gef.:	40,65	40,88	0,82	1,31

Bei der Regeneration des ungesättigten Kohlenwasserstoffs durch Behandeln der Dibrompentene mit Zinkstaub lieferten 48 g des Dibrompentans I 7 g eines von 34—36° siedenden Produktes, dessen Hauptmenge nach nochmaliger Rektifikation von 34,2—37° überging.

0,5991 g verbrauchten 1,3699 g Br, davon addiert: 1,3096 g Br = 95,8% Penten.

Sdp. 34,2—37°. — $d_4^{17,2}$ = 0,6599. — d_4^{20} = 0,658. — n_α = 1,38065, n_{He} = 1,38310, n_β = 1,38915, n_γ = 1,39422 bei 17,2°. — n_{He}^{20} = 1,3818.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_5H_{10}:	24,67	24,82	0,49	0,78
Gef.:	24,64	24,78	0,49	0,77

Bei Verarbeitung von 30 g des Dibrompentens II erhielt man 4 g Penten vom Sdp. 33,8—36°.

1,2152 g verbrauchten 2,6812 g Br, davon addiert: 2,6290 g Br = 94,8% Penten.

Sdp. 33,8—36°. — $d_4^{13,9}$ = 0,6642. — d_4^{20} = 0,661. — n_α = 1,38218, n_{He} = 1,38462, n_β = 1,39063, n_γ = 1,39581 bei 13,9°. — n_{He}^{20} = 1,3819.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_5H_{10}:	24,67	24,82	0,49	0,78
Gef.:	24,56	24,70	0,49	0,77

	Sdp.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	n_D^{20}	n_a^{20}
Penten-(1)[1] . . .	38–39,5°	0,652*	—	—	—
Penten-(1)[2] . . .	30,5—31°	0,642*	—	—	1,3731*
Penten-(2)[3] . . .	36—37°	0,653*	—	1,3812*	1,3789*
Penten-(2)[4] . . .	34,5—35°	0,642*	—	1,3737*	—
2-Methyl-buten-(1)[5]	31–32°	0,655	—	1,376*	—
2-Methyl-buten-(2)[6]	36,7°	0,664*	—	1,3867*	1,3841*
Penten aus Gasbenzin I.	34,2–37°	0,658	1,3818	—	1,3794
Penten aus Gasbenzin II.	33,8–36°	0,661	1,3819	—	1,3794

* Diese Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet

Beim Ozonabbau verarbeitete man 11 g von 34—37° siedende Pentene, die als Mittelfraktion durch Regenerierung aus 150 g Dibromid vom $Sdp._{12}$" 58—65° gewonnen waren. Selbst beim Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstoff trat, wie durch Vorversuche festgestellt werden konnte, oft explosionsartige Zersetzung ein. Auch führte die große Tension der Pentene zu erheblichen Verlusten während des Ozonisierens. Die nach Absaugen des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum erhaltenen 6,5 g Ozonid lieferten nach fünfstündigem Kochen unter Rückfluß mit Wasser bei der Aufarbeitung 2 g neutrales Öl, das bei der Destillation völlig inkonstant bis 130° überging. Keine der erhaltenen Fraktionen reagierte mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin. Aus dem zur Aufnahme dieses neutralen Öles benutzten Äther konnte nach seiner Wiedergewinnung eine geringe Menge p-Nitrophenylhydrazon, das roh unscharf bei 98°, nach viermaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol immer noch sehr unscharf bei 104° schmolz, gewonnen werden. Eine weitere Reinigung erlaubte die Menge nicht. An sauren Spaltprodukten fielen etwa 3 g rohe flüssige Säure an, deren Hauptmenge bei der Destillation von 130—143°, also in der

[1]) Philipow, dies. Journ. [2] **93**, 177 (1916).
[2]) Kirrmann, Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**, 988 (1926).
[3]) v. Auwers, Ann. Chem. **415**, 142 (1918).
[4]) Bourguel, Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**, 1629 (1924).
[5]) Walker-Wood, Soc. **89**, 603 (1906).
[6]) Eisenlohr, Ph. Ch. **75**, 588 (1911).

Nähe des Siedepunktes der Propionsäure (141°), überging. Das Destillat führte man zur Charakterisierung über das Säurechlorid in das Säureanilid über. Das aus Benzol–Ligroin umkrystallisierte Säureanilid schmolz bei 103° und zeigte bei der Mischprobe mit einem bei 105° schmelzenden Vergleichspräparat von Propionsäureanilid keine Depression des Schmelzpunktes. Durch den Nachweis der Propionsäure als Spaltprodukt der Pentenozonide ist die Anwesenheit des Penten-(2) in dem untersuchten Produkt sichergestellt.

Zum Nachweis des Pentens-(2) in der ursprünglichen Gasbenzinfraktion 33—36° führte man anschließend noch den direkten Ozonabbau dieser Fraktion durch. Nach mehrfachen, während der Ozonisation explodierten Versuchen, gelang es schließlich, zweimal je 10 g der Fraktion, verdünnt mit 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff, erschöpfend zu ozonisieren. Bei Zersetzung der erhaltenen 12,5 g Ozonid konnte man durch Einleiten der Abgase in eine wäßrige Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin etwa 5 g eines roh bei ungefähr 110° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazons isolieren. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz das Produkt konstant bei 120—121°. Daß hier nicht das bei 123—124° schmelzende p-Nitrophenylhydrazon des Propionaldehyds vorliegt, zeigte eine Stickstoffbestimmung. Hiernach handelt es sich wahrscheinlich um ein Gemisch der p-Nitrophenylhydrazone des Acet- und Propionaldehyds.

0,1101 g gaben 22,1 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$:	$C_9H_{11}O_2N_3$:	Gefunden:
N	23,46	21,76	22,71 %

Bei der weiteren Aufarbeitung des wäßrigen Zersetzungsrückstandes fiel neben geringen Mengen nicht mit p-Nitrophenylhydrazin reagierenden, inkonstant siedenden neutralen Öles ebenfalls wieder ein seiner geringen Menge wegen nicht trennbares p-Nitrophenylhydrazongemisch an. Unter den sauren Spaltstücken konnte hingegen Propionsäure wieder einwandfrei durch die Darstellung ihres Anilids nachgewiesen werden, wodurch das Vorkommen des Pentens-(2) in der Gasbenzinfraktion 33—36° sichergestellt ist.

Gasbenzinfraktion 36—40°

Anteil an den Gesamtgasbenzinen etwa 1,5%. Bromzahl = 157. $d_4^{20} = 0{,}694$. $n_{He}^{20} = 1{,}3940$.

Gesättigter Anteil der Fraktion 36—40°. Etwa 22% sieden nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure von 35—45°. Nach weiterer Reinigung durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure gingen von 100 g der ursprünglichen Gasbenzinfraktion bei der Destillation über Natrium 12,6 g von 35,8—38° und 4,2 g von 38—39° über.

0,0787 g gaben 25,2 ccm Luft bei 13° und 750 mm.

C_5H_{12}: Ber. M 72,1. Gef. M 75,4.

Sdp. 35,8—38°. — $d_4^{15,5} = 0{,}6578$. — $d_4^{20} = 0{,}655$. — $n_\alpha = 1{,}36909$, $n_{He} = 1{,}37102$, $n_\beta = 1{,}37591$, $n_\gamma = 1{,}38001$ bei 15,5°. — $n_{He}^{20} = 1{,}3690$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_5H_{12}:	25,17	25,29	0,40	0,63
Gef.:	24,74	25,03	0,40	0,65

	Sdp.	d_4^{20}	n_α^{20}	n_{He}^{20}	n_D^{20}
n-Pentan [1]	36—36,5°	0,628*	1,3546*	—	1,3588*
„ [2]	36—37°	0,627*	1,3557*	—	1,3575*
„ [3]	36,5—36,8°	0,623*	—	—	1,3580*
i-Pentan [4]	29—30°	0,619*	1,3527*	—	—
„ [2]	31°	0,625*	1,3535*	—	1,3554*
Pentan aus [5]	35,2—36,5°	0,640	1,3608	1,3627	—
Gasbenzin [6]	35,8—38°	0,655	1,3671	1,3690	—

* Diese Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet

Nach den Siedepunkten handelt es sich bei den gesättigten Anteilen der Gasbenzinfraktionen 33—36° und 36—40° der Hauptsache nach um n-Pentan. Die etwas höheren Werte der physikalischen Konstanten sind wahrscheinlich durch geringe Beimengungen von höheren Homologen bedingt.

---

[1] Gladstone, Soc. **59**, 292 (1891).
[2] v. Auwers u. Eisenlohr, Ph. Ch. **83**, 430 (1913).
[3] Kirrmann, Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**, 988—991 (1926).
[4] Eijkman, Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1211.
[5] Aus der Gasbenzinfraktion 33—36°.
[6] Aus der Gasbenzinfraktion 36—40°.

Ungesättigter Anteil der Fraktion 36—40°:

0,5981 g verbrauchten 1,0565 g Br, davon addiert: 0,9391 g Br. Bromzahl 157.

Aus 200 g der Gasbenzinfraktion 36—40° erhielt man durch das beschriebene Bromierungsverfahren nach mehrfacher Rektifikation schließlich 50 g Dibromid, $Sdp._{14''}$ 61—65° (I) und 25 g Dibromid, $Sdp._{14''}$ 65—69° (II).

I. 0,2483 g gaben 0,4052 g AgBr. — II. 0,2196 g gaben 0,3602 g AgBr.

Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$:		Gefunden:
Br	69,52	I. 69,45 II. 69,80 %

I. $Sdp._{14''} = 61—65°$. — $d_4^{21,9} = 1,6642$. — $d_4^{20} = 1,667$. — $n_\alpha = 1,50469$, $n_{He} = 1,50823$, $n_\beta = 1,51697$, $n_\gamma = 1,52452$ bei 21,9°. — $n_{He}^{20} = 1,5091$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_{10}Br_2$:	40,36	40,57	0,75	1,21
Gef.:	40,97	41,20	0,83	1,34

II. $Sdp._{14''} = 65—69°$. — $d_4^{21,6} = 1,7042$. — $d_4^{20} = 1,707$. — $n_\alpha = 1,51265$, $n_{He} = 1,51627$, $n_\beta = 1,52526$, $n_\gamma = 1,53692$ bei 21,6°. — $n_{He}^{20} = 1,5172$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_{10}Br_2$:	40,36	40,57	0,75	1,21
Gef.:	40,53	40,77	0,74	1,60

	Sdp.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	n_D^{20}	n^{20}
1,2-Dibrom-2-methyl-butan	$_{16''}$ 64—66° [1]	1,663*[2]	—	1,5071*[2]	1,5037*[2]
2,3-Dibrom-2-methyl-butan	$_{16''}$ 64—66° [1]	1,575*	—	—	—
3,4-Dibrom-2-methyl-butan	$_{10''}$ 64—66° [3]	1,684*	—	—	—
1,2-Dibrompentan . . .	190—191° [4]	1,729*	—	—	—
„ . . .	$_{12''}$ 68° [5]	1,663*	—	1,5083*	—
2,3-Dibrompentan . . .	$_{14''}$ 60,5—61° [6]	1,676*[7]	—	1,5078*[6]	—
Dibrompentan aus der Gasbenzinfraktion 33—36° I.	$_{14''}$ 57—63°	1,669	1,5105	—	1,5069
Dibrompentan aus der Gasbenzinfraktion 33—36° II.	$_{14''}$ 63—66°	1,688	1,5140	—	1,5104
Dibrompentan aus der Gasbenzinfraktion 36—40° I.	$_{14''}$ 61—65°	1,667	1,5091	—	1,5056
Dibrompentan aus der Gasbenzinfraktion 36—40° II.	$_{14''}$ 65—69°	1,707	1,5172	—	1,5136

* Diese Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet.

[1]) Ipatiew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**, 357 (1895).
[2]) Eisenlohr, Ph. Ch. **75**, 596 (1911).
[3]) Ipatiew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 392 (1898).
[4]) Brochet, Bl. [3] **7**, 567 (1892).
[5]) Kirrmann, Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**, 988 (1926).
[6]) v. Risseghem, Compt. rend. **158**, 1696 (1914).
[7]) Wagner-Saizew, Ann. Chem. **179**, 307 (1875).

Zur Regenerierung des ungesättigten Anteils verwandte man die Mischung der Dibrompentane I und II. 70 g lieferten hierbei 9 g rohes Penten, woraus man nach weiterer Destillation über Natrium 7 g von 35,7—37,2° siedendes Produkt erhielt. Bei der Spaltung des hieraus erhaltenen Ozonids gewann man aus den Abgasen nur wenig eines nicht auf konstanten Schmelzpunkt zu bringenden p-Nitrophenylhydrazons. Der Ätherauszug des mit Bicarbonat versetzten wäßrigen Zersetzungsrückstandes enthielt nur geringe Mengen eines öligen Produktes, die nicht mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin reagierten. Wohl aber konnte aus dem abdestillierten Äther durch Waschen mit Wasser und nachfolgender Einwirkung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin auf den wäßrigen Auszug ein roh bei 115° schmelzendes p-Nitrophenylhydrazon isoliert werden, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei ungefähr 138—140° und nach viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 147—148° schmolz. Eine Mischprobe mit dem bei 148—149° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazon des Acetons bewies die Identität beider Produkte. Bei der Aufarbeitung der sauren Spaltstücke erhielt man eine von 105—125° siedende Fraktion. Das hieraus über das Säurechlorid gewonnene Anilid schmolz nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 111—112° und erwies sich durch Mischprobe mit dem bei 112° schmelzenden Acetanilid identisch. Könnte die Auffindung von Essigsäure als Spaltstück beim Ozonabbau von Pentenen sowohl durch die Gegenwart von sym. Methyl-äthyl-äthylen wie auch von Trimethyl-äthylen bedingt sein, so spricht der Nachweis des Acetons als Spaltstück eindeutig für die Anwesenheit von Trimethyl-äthylen (2-Methyl-2,3-buten). Beim direkten Ozonabbau der von 36—40° siedenden ursprünglichen Gasbenzinfraktion ließen sich einwandfrei nur Essigsäure und Propionaldehyd als Spaltstücke nachweisen, woraus auch für diese Fraktion die Anwesenheit des schon in der Fraktion 33—36° nachgewiesenen Pentens-(2) folgt. Der Nachweis des aus dieser Fraktion über das Dibromid gewonnenen 2-Methyl-2,3-butens gelang durch Ozonisierung der ursprünglichen Fraktion also nicht.

Gasbenzinfraktion 63—67°

Anteil an den Gesamtgasbenzinen etwa 4%. Bromzahl = 144,5. $d_4^{20} = 0{,}693$, $n_{He}^{20} = 1{,}3923$.

Gesättigter Anteil der Fraktion 63—67°: 28% der Fraktion sieden nach der üblichen Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure von 65—85°. 50% hiervon gehen nach weiterer Reinigung mit rauchender Schwefelsäure bei der Destillation über Natrium von 64—66° über.

0,0826 g gaben 24,35 ccm Luft bei 22° und 739 mm.

C_6H_{14}: Ber. M 86,11. Gef. 86,7.

Sdp. 64—66°. — $d_4^{20,9} = 0{,}6582$. — $d_4^{20} = 0{,}659$. — $n_\alpha = 1{,}37146$, $n_{He} = 1{,}37336$, $n_\beta = 1{,}37800$, $n_\gamma = 1{,}38194$ bei 20,9°. — $n_{He}^{20} = 1{,}3738$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{14}:	29,77	29,91	0,47	0,74
Gef.:	29,70	29,83	0,46	0,74

	Sdp.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	n_D^{20}
2-Methylpentan	60,5—61°[1]	0,657*	—	1,3709*
„	61—61,5°[2]	0,653*	—	1,3735
3-Methylpentan	63—65°[3]	0,668*	—	1,3805*
„	64—67°[4]	0,685*	—	1,3867
„	63,2°[5]	0,666*	—	—
Methylpentan an den Gasbenzinen	64—66°	0,659	1,3738	—

* Diese Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet

Den physikalischen Konstanten nach liegt hier also das **2-Methylpentan** vor.

Ungesättigter Anteil der Fraktion 63—67°:

1,0448 g verbrauchten 1,5144 g Br, davon addiert: 1,5095 g Br. Bromzahl = 144,5.

Während der Bromierung schieden sich trotz sehr guter Kühlung wesentlich mehr schmierige Zersetzungsprodukte an

[1]) Zelinsky, Ber. **40**, 4743 (1907).

[2]) Kishner-Klarvikordow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 595 (1911).

[3]) Zelinsky-Zelikow, Ber. **34**, 2864 (1901).

[4]) Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 973 (1913).

[5]) v. Risseghem, Bull. Soc. Chim. de Belgique **30**, 8 (1921).

der Kolbenwand ab als in den sonst untersuchten Fraktionen. Nach mehrfacher Rektifikation im Vakuum gingen bei Verarbeitung von 200 g Ausgangsmaterial schließlich 95 g Dibromid unter 24 mm von 98—103° über. Für die Bestimmung der physikalischen Konstanten verwandte man den aus dieser Fraktion herausdestillierten Hauptanteil vom $Sdp._{24}$" 100—101°.

0,2967 g gaben 0,4567 g AgBr.

Berechnet für $C_6H_{12}Br_2$:	Gefunden:
Br 65,53	65,63 %

$Sdp._{24}$" = 100—101°. — $d_4^{18,1}$ = 1,6173. — d_4^{20} = 1,615. — n_α = 1,50791, n_{He} = 1,51138, n_β = 1,51979, n_γ = 1,52691 bei 18,1°. — n_{He}^{20} = 1,5105.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{12}Br_2$:	44,95	45,19	0,82	1,33
Gef.:	44,95	45,21	0,89	1,41

Die Behandlung von 90 g des Dibromids vom $Sdp._{24}$" 98 bis 103° mit Zinkstaub und Eisessig lieferte schließlich 15 g ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Sdp. 63,8—65°.

Sdp. 63,8—65°. — $d_4^{20,1}$ = 0,6929. — d_4^{20} = 0,693. — n_α = 1,39305, n_{He} = 1,39558, n_β = 1,40160, n_γ = 1,40693 bei 20,1°. — n_{He}^{20} = 1,3956.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{12}:	29,27	29,44	0,56	0,89
Gef.:	28,97	29,14	0,56	0,90

Die Werte der physikalischen Konstanten fallen fast mit denen des Hexens der Gasbenzinfraktion 67—70° zusammen. Beim Ozonabbau erhielt man neben nicht trennbaren Gemischen von p-Nitrophenylhydrazonen als einzige durch ihr Anilid wohl zu charakterisierende Substanz Essigsäure, durch deren Nachweis zwar die Lage der Doppelbindung, nicht aber die restliche Kette bestimmt ist.

Gasbenzinfraktion 79—82°

Anteil an den Gesamtgasbenzinen etwa 1,6%. Bromzahl = 105,8. d_4^{20} = 0,785, n_{He}^{20} = 1,4367.

Beim Abkühlen mit Äther–Kohlensäureschnee froren aus 100 g dieser Fraktion 22 g Benzol aus. Das nach dem Auftauen über Chlorcalcium getrocknete Produkt lieferte bei der Destillation über Natrium 17,5 g vom Sdp. 77,5—79,5° und

1,4 g vom Sdp. 79—80,3°. Nach Behandlung der Hauptmenge mit konzentrierter Schwefelsäure siedeten 12 g von 78,6—80,8°.

$d_4^{20} = 0{,}866$, $n_{He}^{20} = 1{,}4928$.

Reines Benzol[1]): $d_4^{20} = 0{,}880$, $n_D^{20} = 1{,}502$.

Der Erstarrungspunkt des so gewonnenen Benzols lag noch bei −6°. Zur Identifizierung führte man es in das von 91—92° schmelzende m-Dinitrobenzol über. Zur Bestimmung des in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Benzols benutzte man die Methode von Pritzker und Jungkunz.[2]) Bei Nachprüfung der Methode unter Verwendung von reinem Benzol bekam man in Übereinstimmung mit den Autoren etwa 5—7% zu niedrige Werte.

Benzolbestimmungen

Substanz	Angew. Menge in g	Erhaltene Menge $Ni(CN)_2NH_3.C_6H_6$ in g	Gefundene Menge Benzol in g	Gef. %-Gehalt Benzol	Wahrscheinlicher %-Gehalt Benzol[3])
Reines Benzol	1,1665	2,8932	1,0974	94,1	100
„ „	1,0904	2,6792	1,0162	93,2	100
Fraktion 78,6—80,8° des ausgefrorenen Benzols . . .	1,0139	2,3060	0,8746	86,3	etwa 92
Nicht erstarrender Anteil der Gasbenzinfraktion 79—82°	3,1611	1,3281	0,5038	15,9	„ 22
Gasbenzinfraktion 70— 74° .	9,2881	2,2319	0,8466	9,1	„ 15
„ 74— 79° .	3,0275	1,8650	0,7074	23,4	„ 29
„ 79— 82° .	2,7582	2,3523	0,8922	32,4	„ 38
„ 82— 86° .	3,8300	1,5678	0,5947	15,5	„ 21
„ 10—100° .	9,0567	1,6220	0,6153	6,8	„ 12
„ 10—100° .	5,2963	0,8839	0,3353	4,4	„ 11

Unter Berücksichtigung, daß der von 10—100° siedende Anteil der Gasbenzine etwa 40% der Gesamtgasbenzine aus-

[1]) v. Auwers, Ann. Chem. **419**, 99 (1919).

[2]) Chem.-Ztg. **48**, 455 (1924).

[3]) Bei diesen Werten ist der etwa 5—7% betragende Fehler in Rechnung gezogen.

macht und unter Berücksichtigung der Fehlergrenze der angewandten Methode, kann man als Gehalt an Benzol etwa 4—5% der Gesamtbenzine annehmen.

Bei Behandlung der von 79—82° siedenden Fraktion der Gasbenzine mit konzentrierter und rauchender Schwefelsäure erhielt man schließlich 3—4% der Gesamtfraktion eines gesättigten Anteils vom Sdp. 83—87°. Der Dampfdichte und den optischen Konstanten, auf deren Wiedergabe hier verzichtet sei, nach scheint hier ein Gemisch von Hexan und Heptan vorzuliegen, dessen Aufarbeitung der geringen Menge wegen nicht durchgeführt wurde.

Die vorsichtige Bromierung der Fraktion 79—82° lieferte kein einheitliches Produkt. Nach zehnmaliger Fraktionierung siedeten etwa 13% des rohen Dibromids unter 14 mm von 88—91°. Die Analyse lieferte zwar auf ein Dibromhexan stimmende Halogenwerte, die physikalischen Konstanten waren aber wesentlich höher als die für Dibromhexan bekannten Werte.

Cyclopentadien

Der Nachweis des Cyclopentadiens geschah durch Isolierung als Dimethylfulven. Nach der von Thiele[1]) gegebenen Vorschrift für die Darstellung des Dimethylfulvens aus Aceton und Cyclopentadien versetzte man eine lauwarme Lösung von 1,2 g Natrium in absolutem Alkohol unter Vermeidung stärkerer Erwärmung mit einem Gemisch von 33 g der Gasbenzinfraktion 36—40° und 3,9 g Aceton. Der Ansatz färbte sich sofort dunkelrot. Bei Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation erhielt man schließlich 1 g orange gefärbtes Öl vom Sdp. 52—57° bei 16 mm Druck. Das charakteristisch gefärbte Produkt konnte sowohl durch sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure[2]) als auch durch das Verhalten seiner Lösung in Eisessig gegen konzentrierte Schwefelsäure[3]) als Dimethylfulven erkannt werden.

---

[1]) Ber. **33**, 671 (1900).

[2]) Bildung eines tiefroten Harzes, das auf Wasserzusatz in schwarzen Flocken ausfällt.

[3]) Bildung weißer Flocken, die in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe löslich sind.

In den niedriger siedenden Gasbenzinfraktionen konnte Cyclopentadien lediglich in der Fraktion 33—36° nachgewiesen werden. 33 g dieser Fraktion lieferten 0,7 g Dimethylfulven. In den höher siedenden Gasbenzinfraktionen war es nur in der Fraktion 40—44° nachweisbar. (0,6 g Dimethylfulven aus 33 g der Fraktion.)

Schwefelkohlenstoff

Schwefelkohlenstoff ließ sich in den von 40—50° siedenden Gasbenzinen durch Isolierung seines schwer löslichen Reaktionsproduktes mit Phenylhydrazin nachweisen, nach welcher Methode schon früher Liebermann und Seyewetz[1]) die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff im Rohbenzol sichergestellt haben.

100 g von 40—50° siedende Gasbenzine wurden in der üblichen Weise durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure von den ungesättigten Verbindungen befreit.[2]) Die nach der Destillation des gesättigten Rückstandes hinterbleibenden 25 g (Sdp. 40—65°) versetzte man mit Phenylhydrazin. Der nach längerem Stehen abgesaugten festen Ausscheidung entzog man durch Waschen mit Äther das überschüssige Phenylhydrazin. Das hierbei erhaltene phenylsulfocarbazinsaure Phenylhydrazin schmolz bei 96° und zeigte in der Mischprobe mit einem bei 97° schmelzenden Vergleichspräparat keine Depression. Ausbeute: 3,5 g. Dieser Menge entsprechen etwa 0,9 g Schwefelkohlenstoff. Bei einem Gehalt der Gasbenzine von 1% der Fraktion 40—50° beträgt also der Gehalt an Schwefelkohlenstoff in grober Annäherung etwa 0,01% der Gesamtgasbenzine.

Aceton und Methyl-äthyl-keton

Zur orientierenden Prüfung auf etwa vorhandene Aldehyde oder Ketone schüttelte man zunächst 10 g der verschiedenen Gasbenzinfraktionen mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin so lange durch, bis kein Niederschlag mehr entstand. Die Resultate dieser Versuche zeigt die nachstehende Tabelle:

---

[1]) Ber. 24, 788 (1891).

[2]) Vgl. hierzu F. Schütz, Ber. 56, 874 (1923).

Gasbenzin-fraktion	Menge des ausgeschiedenen p-Nitrophenyl-hydrazons	Schmelzpunkte	
		nach dreimaligem Umkrystallisieren	nach fünfmaligem Umkrystallisieren
40—44°	0,5 g	123° unscharf	—
44—50°	1,1 g	124° „	—
50—55°	1,6 g	126°	128°
55—59°	3,0 g	125°	128°
59—63°	1,8 g	126°	128°
63—67°	0,2 g	124° unscharf	—
74—79°	0,1 g	116°	—
79—82°	0,2 g	—	127°

Es wurde sowohl aus 50 prozent. Alkohol als auch aus Benzol umkrystallisiert. Ein Vergleichspräparat des p-Nitrophenylhydrazons von Methyl-äthyl-keton schmolz bei 128°, eine Mischprobe mit dem bei 128° schmelzenden, aus Gasbenzin erhaltenen p-Nitrophenylhydrazon schmolz bei 125—126°. Nur das aus der Fraktion 79—82° erhaltene p-Nitrophenylhydrazon (Schmp. 127°) schmolz in der Mischprobe bei der gleichen Temperatur. Das aus der Fraktion 55—59° isolierte p-Nitrophenylhydrazon (Schmp. 128°) lieferte bei der Verbrennung einen auf das Methyl-äthyl-keton stimmenden Stickstoffwert.

0,2161 g gaben 23,00 ccm N bei 19° und 744 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden:
N 20,24	20,5 %

Zur Feststellung des Gehaltes der Gesamtgasbenzine an Ketonen schüttelte man 1 kg rohes Gasbenzin so lange mit Bisulfitlauge durch, bis beim Durchschütteln einer Probe mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazon kein Niederschlag mehr entstand. Den mit Soda zersetzten Bisulfitauszug unterwarf man der Wasserdampfdestillation, bis das übergehende Wasser nicht mehr mit p-Nitrophenylhydrazin reagierte. Das Wasserdampfdestillat rektifizierte man an der Kolonne, wobei man die nicht kondensierten Anteile durch eine wäßrige Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin hindurchleitete. Aus den nicht kondensierten Anteilen gewann man so 1,5 g eines roh bei 102—109° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazons, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und dreimaligem Umkrystallisieren aus

Benzol immer noch sehr unscharf bei 118° schmolz. An Destillat fielen 11 g zwischen 66 und 100° übergehendes Produkt an, das zur Abscheidung des noch gelösten Wassers mit Chlorcalcium übersättigt wurde. Die hinterbleibenden 8,5 g gaben bei der Destillation am Hempelaufsatz folgende Fraktionen: 66—75° = 3,7 g (I); 75—85° = 2 g (II); 85—110° = 2,5 g (III).

p-Nitrophenyl-hydrazon aus	Schmelzpunkt roh	Schmelzpunkt konstant
I.	128—136°	147—148° [1])
II.	112—115°	144—146° [2])
III.	102—107°	127—128° [2])

Die p-Nitrophenylhydrazone (I u. II) zeigten in der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat des p-Nitrophenylhydrazons vom Aceton keine Depression, das Hydrazon (III) erwies sich durch Mischprobe identisch mit dem des Methyl-äthyl-ketons. Der Gehalt der Gesamtgasbenzine an Aceton und Methyl-äthylketon zusammen beträgt also etwa 0,8—1,0%. Dieses Resultat bestätigt die Ausführungen von Schütz [3]), daß seine Gasbenzine im Gegensatz zu den Teerbenzinen nur sehr wenig Aceton enthalten, da es „wegen seiner großen Löslichkeit so gut wie völlig in die öligen und wäßrigen Destillate eingeht".

[1]) Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Alkohol und viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol.

[2]) Nach viermaligem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Alkohol und viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol.

[3]) Ber. 57, 621 (1924).

Mitteilung aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck

Über die Kondensation der α-Cyanzimtsäure durch Cyankalium

Von

M. Henze

(Eingegangen am 17. März 1928)

In der Absicht, α-Cyanzimtsäure nach dem Verfahren von Clarke und Francis[1]) herzustellen, wonach Bromessigsäure, Benzaldehyd und Cyankalium gleichzeitig in Reaktion gebracht werden, machten wir seinerzeit[2]) die Beobachtung, daß dabei keine Spur dieser Säure entsteht, sobald man an Stelle der Bromessigsäure die billigere Chloressigsäure anwenden will. Wir erhielten in der Hauptsache eine Verbindung, der wir die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}O_2N_3$ beilegten. Wir sind heute imstande, eine Aufklärung des Reaktionsverlaufes zu geben.

Durch Änderung der Versuchsbedingungen und Variation in den Mengenverhältnissen der Ausgangsmaterialien kamen wir zur Überzeugung, daß als Intermediärprodukt zwar die Bildung von α-Cyanzimtsäure anzunehmen sein müsse, daß diese aber sofort eine weitere Umwandlung erfährt. Tatsächlich zeigte sich, daß α-Cyanzimtsäure, in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung ihres Natriumsalzes mit Cyankalium geschüttelt, ohne kaum wahrnehmbare Erwärmung eine Verwandlung erfährt, wobei ein Vorläufer der Verbindung $C_{20}H_{17}O_2N_3$ entsteht, der unter Kohlensäureverlust in letztere selbst übergeht.

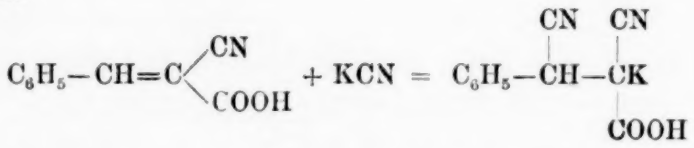
---

[1]) Soc. **121**, 1699 (1922).

[2]) Dies. Journ. [2] **113**, 212 (1926).

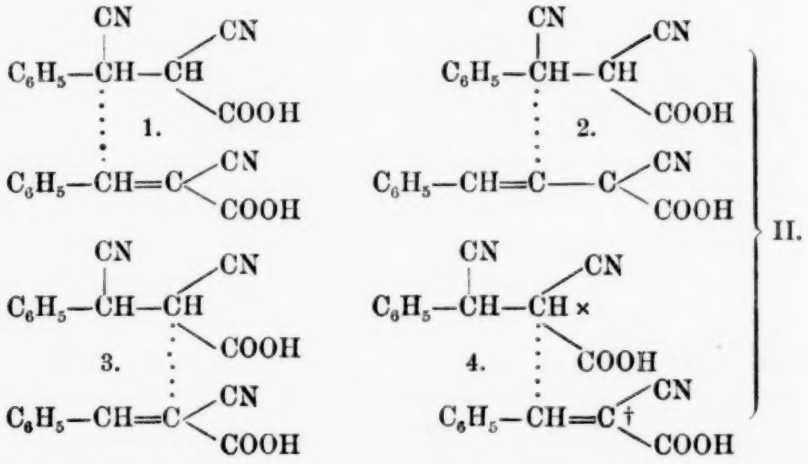
Den Verlauf der Reaktion haben wir uns folgendermaßen vorzustellen:

Beim Zusammenbringen gleichmolekularer Mengen α-Cyanzimtsäure und Cyankalium lagert sich letzteres zum Teil an diese an:



I.

Schon Lapworth[1]) zeigte, daß freie Blausäure sich an Cyanzimtsäure anlagert. Zwar ließ sich das Additionsprodukt nicht isolieren, sondern nur die daraus durch Kohlensäureabspaltung und Verseifung entstehende Phenylbernsteinsäure. Die Anlagerung geht jedoch nur mit freier Cyanwasserstoffsäure vor sich. Unter unseren Bedingungen, d. h. mit Cyankalium, also bei neutraler bzw. schwach alkalischer Reaktion, tritt sofort eine weitere Kondensation ein und es addiert sich das Intermediärprodukt von Gleichung I sofort an ein zweites noch unverändertes Mol. Cyanzimtsäure. Theoretisch sind für einen solchen Additionsverlauf vier Möglichkeiten gegeben:



II.

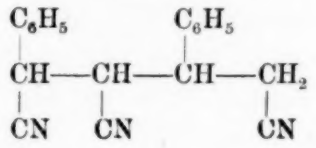
Dem Michaelschen Satze zufolge war zu erwarten, daß die Anlagerung in der Hauptsache im Sinne der Formel 4 erfolgen sollte und tatsächlich geht sie auch, wie die weitere Untersuchung beweist, überwiegend in diesem Sinne vor sich.

---

[1]) Soc. **121**, 1704 (1922).

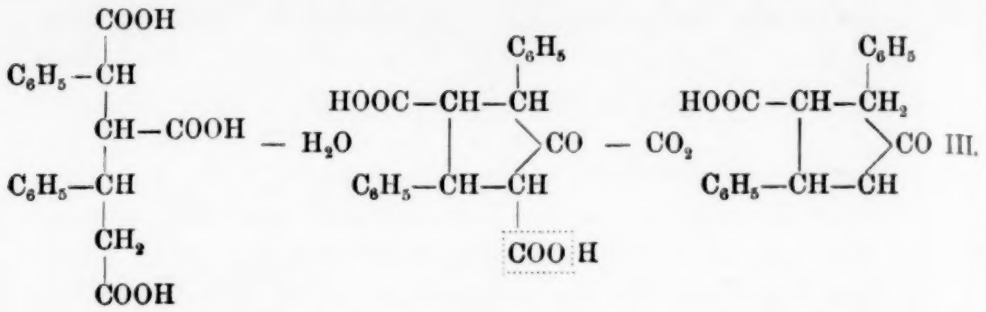
Wir haben die Verbindung 4 selbst nicht gefaßt, da sie spontan Kohlensäure abspaltet und zwar sehr wahrscheinlich an dem mit × bezeichneten C-Atom. Dabei entsteht die Verbindung $C_{20}H_{15}O_2N_3$, die wir in der ersten Arbeit vorläufig mit A bezeichneten und ihr damals die Formel $C_{20}H_{17}O_2N_3$ beilegten. Da diese Verbindung weder beim Kochen mit Säuren noch mit Kalilauge definierbare Umwandlungsprodukte gab, hatten wir ihre Konstitution nicht aufzuklären vermocht. Sie ist als β,δ-Diphenyl-α,γ,δ-tricyanvaleriansäure zu bezeichnen.

Es gelang dies erst, als wir feststellen konnten, daß sie auf verschiedene Weise nochmals Kohlensäure abspaltet, und dabei das in zwei isomeren Formen auftretende Nitril $C_{19}H_{15}N_3$ liefert, in dem ein 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan vorliegt:



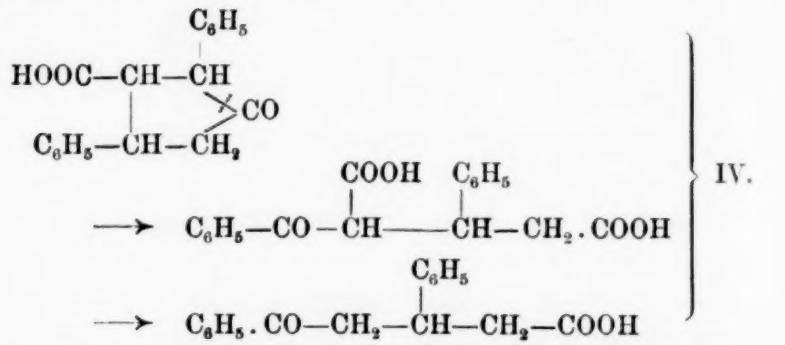
Wir nehmen, wie oben gesagt, an, daß der Zwischenkörper (Formelbild II, Nr. 4) an dem mit × markierten C-Atom CO_2 verliert. Es scheint aber, daß die spontane Kohlensäure Abspaltung auch zum Teil an dem mit † bezeichneten C-Atom stattfinden kann. Es entsteht dabei natürlich ebenfalls eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}O_2N_3$. Wir konnten diese nicht fassen, wohl aber in Form einer Anilinverbindung isolieren, wenn wir die Mutterlauge, aus der Verbindung A auskrystallisiert war, mit Anilin aufkochten. Es ist das die in der ersten Arbeit mit B bezeichnete Anilinverbindung (S. 222). Wir müssen dies annehmen, da diese Verbindung beim Kochen mit Eisessig und Zinkacetat unter Abspaltung von Anilin und von CO_2 in die gleichen isomeren Nitrile $C_{19}H_{15}N_3$ übergeht.

Bei der Verseifung der Nitrile, die aber nur mit Barytlauge glatt erfolgt, erhält man die β,δ-Diphenyl-γ-carboxy-adipinsäure $C_{19}H_{18}O_6$ (vgl. Formel III). Erhitzt man diese Säure über ihren Schmelzpunkt, so erfolgt unter Wasserabspaltung zunächst ein Ringschluß zu einer Keto-cyclopentamethylen-dicarbonsäure, die als β-Ketonsäure sofort weiter CO_2 verliert und die 3-Keto-2,5-diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure liefert:



Nach dem Clemensschen Verfahren konnten wir diese Ketosäure zur entsprechenden 2,5-Diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure reduzieren.

Der Beweis, daß die Reaktion in der im Formelbild III angegebenen Weise verläuft, folgt aus der Tatsache, daß die genannte Ketocyclopentamethylensäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat glatt unter Aufspaltung des Ringes und unter Verlust von Kohlensäure in die bekannte β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure übergeht.



Die Kondensation der Cyanzimtsäure mit Cyankalium scheint außer in der nach Formel II, Nr. 4 skizzierten und soeben erörterten Weise zu geringem Betrage auch noch in anderer Richtung zu verlaufen. Wir konnten (vgl. Anfang des experimentellen Teils) als konstantes Nebenprodukt immer eine Verbindung vom Schmp. 198° isolieren, die, wie die Analyse ergab, aus dem ersten Anlagerungsprodukt durch zweimalige CO_2-Abspaltung entstanden sein muß, und demnach dieselbe Zusammensetzung wie das 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan, d. h. $C_{19}H_{15}N_3$ hat. Wir kommen am Schluß des experimentellen Teils noch darauf zurück.

Experimenteller Teil

Nachdem ein Einblick in die Vorgänge gewonnen war, die sich beim Zusammenbringen von Chloressigsäure, Benzaldehyd und Cyankalium abspielen, kam es uns darauf an, in erster Linie eine ergiebige Darstellungsmethode der beiden isomeren 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butane zu finden, also der früher mit R_1 und R_2 bezeichneten Verbindungen.

Als Ausgangsmaterial diente die nach Lapworth[1]) leicht herstellbare α-Cyanzimtsäure. Wir suspendierten 50 g dieser Säure in etwa 300 g Eiswasser und neutralisierten genau mit 1 Mol. (11,5 g) Natriumhydroxyd, gelöst in wenig Wasser. Hierzu gaben wir 1 Mol. (37,6 g) grob gepulvertes Cyankalium und schüttelten auf der Maschine. Vorübergehend erstarrt anfangs der gesamte Flascheninhalt zu einem steifen Brei (Kaliumsalz), der sich aber bald wieder vollkommen verflüssigt, wobei eine sehr geringe Temperaturerhöhung zu beobachten ist. Ist diese abgeklungen, so wird die klare Lösung vorsichtig mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Das gelblichweiß ausfallende Produkt wird mit Wasser gewaschen. Es wiegt lufttrocken zwischen 36—43 g. Es wird in Methylalkohol gelöst und erwärmt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Beim Erkalten scheidet sich zunächst eine Verbindung $C_{19}H_{15}N_3$ vom Schmp. 198° ab, die am Ende des theoretischen Teils erwähnt wurde und unserer ersten Arbeit zufolge damals immer nur in ganz geringer Menge isoliert werden konnte. Werden die Mutterlaugen hiervon in die Kälte gestellt, eventuell etwas Äther zugegeben und geimpft, so krystallisiert langsam die in unserer ersten Arbeit mit A bezeichnete Verbindung aus, in der vorliegt die

β,δ-Diphenyl-α,γ,δ-tricyan-valeriansäure,
$C_{20}H_{15}O_2N_3$

Unserer früheren Beschreibung haben wir nichts weiteres zuzufügen außer einigen analytischen Belegen. Die Substanz krystallisiert mit Krystallalkohol, den sie im Vakuum verliert.

---

[1]) Soc. **121**, 1700 (1922).

0,1908 g gaben 0,5093 g CO_2 und 0,0807 g H_2O.
0,1787 g „ 0,4782 g CO_2 „ 0,0787 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_2N_3$:		Gefunden:	
C	72,9	72,8	72,97 %
H	4,6	4,7	4,9 „

2,1110 g verbrauchten 6,2 ccm n/10-NaOH. Berechnet: 6,4 ccm.
0,4179 g „ 12,57 ccm n/10-$Ba(OH)_2$. „ : 12,7 ccm.

Alle Versuche, die Nitrilgruppen dieser Valeriansäure zu verseifen, sind mißlungen. Sowohl beim Kochen mit Säuren als Alkalien erhielten wir Schmieren oder so geringe Mengen krystalliner Säuregemische, daß wir sie nicht charakterisieren konnten. Zwei Beobachtungen möchten wir jedoch noch kurz erwähnen:

1. Sucht man die Verbindung mit Barytlauge zu verseifen, so scheiden sich mit der Zeit neben Bariumcarbonat ein flockiger, violett gefärbter Körper ab. Durch Behandlung der abfiltrierten Abscheidung mit Salzsäure trennt man ihn vom Bariumcarbonat. Man nimmt ihn in heißem Alkohol auf. Aus der tiefviolett gefärbten Lösung krystallisiert beim Erkalten eine Verbindung aus, die nach völliger Reinigung silberglänzende, an Fluoren erinnernde Blättchen bildet. In Säuren und Alkalien ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 112°. Konzentrierte Schwefelsäure verändert sie nicht. Aus der Elementaranalyse berechnet sich die Formel $C_{18}H_{16}O$.

0,4955 mg gaben 15,825 mg CO_2 und 2,775 mg H_2O.
0,2170 g „ 0,6922 g CO_2 „ 0,1200 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O$:		Gefunden:	
C	87,1	87,1	87,0 %
H	6,4	6,2	6,2 „

Die in Schwefelkohlenstoff gelöste Substanz entfärbt zugetropftes Brom unter bald eintretender Bromwasserstoffentwicklung. Bei der Weiterverarbeitung gewinnt man eine aus Äther in feinsten Nädelchen krystallisierende Bromverbindung, die bei 119° schmilzt. Der Analyse zufolge hat sich Brom nicht an eine ungesättigte Bindung addiert, sondern hat substituierend gewirkt.

8,020 mg gaben 1,150 mg AgBr.
4,378 mg „ 2,500 mg AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{15}OBr$:		Gefunden:	
Br	24,4	24,2	24,3 %

Die Konstitution und den Vorgang, der zur Entstehung dieser Verbindung führt, können wir zurzeit noch nicht angeben.

2. Wird die β,δ-Diphenyl-α,γ,δ-tricyan-valeriansäure kurze Zeit mit einer alkoholischen 10prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, so nimmt die Lösung einen tiefvioletten Farbton an und am Boden des Gefäßes scheidet sich etwas Natriumcarbonat ab. Versetzt man mit Wasser, so fällt zunächst eine violett gefärbte Substanz aus, die sich als das unten beschriebene 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan vom Schmelzpunkt 183° erwies. Nach Ansäuern der restierenden alkalischen Flüssigkeit fällt eine Säure aus. Sie krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in glänzenden Prismen, die bei 138° schmelzen.

0,3102 g gaben 0,7897 g CO_2 und 0,1403 g H_2O.
0,1809 g „ 0,4644 g CO_2 „ 0,0802 g H_2O.
0,2168 g „ 0,5500 g CO_2 „ 0,0952 g H_2O.
4,687 mg „ 0,484 ccm N bei 15° und 709,5 mm.
4,309 mg „ 0,466 ccm N bei 18° „ 709 mm.

Gef.: C = 69,43; 70,03; 69,20 %. H = 5,06; 4,96; 4,93 %.
N = 11,43 und 11,83 %.

Die Säure liefert ein gut krystallisierendes Natriumsalz, aus dessen Lösung mittels Calciumchlorid das Calciumsalz in schönen Krystallnadeln ausfällt. Es verliert sein Krystallwasser bei 100° und zieht dann sehr leicht Wasser an.

0,3027 g gaben 0,0557 g $CaSO_4$. Gef.: Ca = 5,4 %.

Wir vermögen vorläufig nicht zu sagen, was bei der Behandlung der β,δ-Diphenyl-α,γ,δ-tricyan-valeriansäure (unserem alten Körper A) mit alkoholischer Natronlauge vor sich gegangen ist. Tiefergreifende Umlagerungen können nicht eingetreten sein, denn die resultierende Verbindung vom Schmp. 183° liefert mit Eisessig und Zinkacetat gekocht glatt das 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan vom Schmp. 183°, also genau unter den gleichen Bedingungen, wie wir dies von der unveränderten Valeriansäure zu beschreiben haben.

2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan, $C_{19}H_{15}N_3$

Dieses Nitril entsteht in zwei stereoisomeren Formen durch CO_2-Abspaltung aus der Valeriansäure $C_{20}H_{15}O_2N_3$ und

zwar sowohl durch Erhitzen derselben auf etwa 170° (vgl. S. 217 der ersten Arbeit), als auch am bequemsten durch Kochen derselben in Eisessig unter etwas Zusatz von Zinkacetat. In unserer ersten Arbeit glaubten wir, es handele sich, da wir mit Zinkstaub und Eisessig gekocht hatten, um einen Reduktionsvorgang (vgl. S. 218). Die CO_2-Abspaltung kann übrigens auch durch Kochen in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Amylacetat, erfolgen. In der ersten Arbeit war also nicht erkannt worden, daß die Verbindungen P_1 und P_2 mit den Verbindungen R_1 und R_2 identisch sind. Die Substanzen sind sehr schwer verbrennlich und besonders die tiefer schmelzende schwer ganz rein zu bekommen.

Weitere Mengen dieser Nitrile gewinnt man aus der bereits im theoretischen Teil erwähnten Anilinverbindung. Präparativ verfährt man so, daß man die Mutterlaugen von $C_{20}H_{15}O_2N_3$ (der β,δ-Diphenyl-α,γ,δ-tricyan-valeriansäure) stark mit Alkohol verdünnt und nach Zusatz von Anilin auf dem Wasserbade erwärmt. Schon in der Hitze scheidet sich die Anilinverbindung fast vollständig ab. Analytische Belege finden sich in unserer ersten Arbeit (dort als Verbindung B bezeichnet). Kocht man diese in Eisessig unter Zusatz von Zinkacetat, so krystallisiert beim Erkalten das Nitrilgemisch aus. Ausbeute etwa 10 g.

Die Mutterlaugen der Anilinverbindung werden im Vakuum weitgehend vom Alkohol befreit und dann mit viel verdünnter Salzsäure verrührt. Es scheidet sich ein anfangs schmieriges, später fest werdendes Produkt ab, während überschüssiges Anilin als Chlorhydrat in Lösung geht. Dieses Produkt besteht in der Hauptsache noch aus der Valeriansäure $C_{20}H_{15}O_2N_3$, die am Anfang nicht zur Auskrystallisation gekommen ist. Kochen mit Eisessig und Zinkacetat verwandelt das Produkt zum größten Teil in das Nitrilgemisch in einer Ausbeute von 13—15 g.

Das Nitrilgemisch läßt sich infolge der verschiedenen Löslichkeit der beiden Isomeren trennen.

a) 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan

Dieses Isomere ist in den meisten Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich. Wir verwandten zunächst Essigester,

dann Alkohol. Aus letzterem krystallisiert es in derben glänzenden Prismen, die bei 228° schmelzen. Den früheren Analysen fügen wir eine weitere an:

4,370 mg gaben 12,815 mg CO_2 und 2,080 mg H_2O.
6,083 mg „ 0,839 ccm N bei 25° und 714 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3$:		Gefunden:
C	80,0	79,98 %
H	5,3	5,33 „
N	14,7	14,8 „

b) 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan

Durch fortgesetztes Umkrystallisieren aus Methylalkohol und eventuell aus Äther, in dem dieses Isomere äußerst schwer löslich ist, gewinnt man es rein in Form feiner, verfilzter Nädelchen. Ganz rein liegt deren Schmelzpunkt bei 183°. Die früheren Schmelzpunktsangaben sind zu korrigieren.

4,115 mg gaben 12,040 mg CO_2 und 1,895 mg H_2O.
5,376 mg „ 0,753 ccm N bei 24° und 710 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3$:		Gefunden:
C	80,0	79,8 %
H	5,3	5,2 „
N	14,7	15,0 „

Wir haben bisher nicht versucht, die beiden Isomeren ineinander umzulagern.

β,δ-Diphenyl-γ-carboxy-adipinsäure,

$C_6H_5.CH(COOH)—CH(COOH)-CH(C_6H_5)—CH_2—COOH$

$C_{19}H_{18}O_6$

Bei dem Versuche, die Nitrile mit Säuren zu verseifen, kamen wir zu keinem Resultat. Beim Kochen mit Kalilauge konnten wir mitunter sehr geringe Mengen einer Säure isolieren, die bereits in unserer ersten Arbeit auf diese Weise erhalten und als Ketonsäure (S. 220) erkannt wurde. Es ist das die unten beschriebene Ketocyclopentamethylencarbonsäure vom Schmp. 158°. Glatt verläuft die Verseifung der Nitrile nur mit etwa 20 prozent. Barytlauge. Nach etwa 30 stündigem Kochen entweicht kein Ammoniak mehr. Oftmals scheidet sich dabei neben etwas Bariumcarbonat ein sehr schwer lösliches Bariumsalz ab, in dem offenbar das Salz einer isomeren Adipinsäure vorliegt (vgl. unten). Säuert man nach dem Ab-

filtrieren des eben genannten Bariumsalzes die Zersetzungsflüssigkeit an, so fällt die rohe Adipinsäure aus. Man trocknet dieselbe gut und kocht sie sodann mit Chloroform aus. In das Chloroform gehen sehr geringe Mengen der eben erwähnten Ketocyclopentamethylensäure. Der Ringschluß erfolgt also offenbar äußerst leicht. Die mit Chloroform ausgezogene Rohsäure wird aus verdünntem Alkohol oder wäßrigem Aceton umkrystallisiert. In wasserfreien Lösungsmitteln löst sich die Säure nicht. Das aufgenommene Krystallwasser geht bereits an der Luft durch Verwittern weg. Die Säure scheidet sich sehr langsam beim Abdunsten des Lösungsmittels in kleinen glänzenden, rautenförmigen Platten aus. Schmp. 220° unter Aufschäumen. In anderen wasserfreien Lösungsmitteln löst sich die Säure nicht.

0,1351 g gaben 0,6673 g CO_2 und 0,1345 g H_2O.
0,2745 g „ 0,6688 g CO_2 „ 0,1351 g H_2O.
0,2337 g „ 0,5702 g CO_2 „ 0,1138 g H_2O.
4,285 mg „ 10,575 mg CO_2 „ 2,190 mg H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6$:		Gefunden:			
C	66,7	66,3	66,5	66,5	67,3 %
H	5,2	5,5	5,5	5,4	5,7 „

Die Alkali- und Erdalkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich und bleiben als Sirup beim Eindunsten ihrer Lösungen zurück. Bei der Titration der Säure verbrauchten

0,4480 g Substanz 39,18 ccm n/10-$Ba(OH)_2$. Ber. 39,3 ccm.
0,3438 g „ 30,37 ccm n/10-$Ba(OH_2)$. Ber. 30,6 ccm.

Methylester

Wir bereiteten ihn durch Kochen des Silbersalzes der Säure, das sich als äußerst voluminöser Niederschlag beim Fällen des Ammonsalzes mit Silbernitrat ausscheidet, mit Jodmethyl. Der Ester krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in kleinen Prismen vom Schmp. 61°.

Methoxylbestimmung: 3,455 mg gaben 6,100 mg AgJ.

Berechnet für $C_{19}H_{15}O_6(CH_3)_3$:		Gefunden:
Methoxyl	24,2	24,02 %

Mol.-Gew. nach Rast: 0,277 mg gaben 6,557 mg Campher. $\Delta = 5$.
0,201 mg „ 4,832 mg „ . $\Delta = 4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Mol.-Gew.	384	321	395

Isomere β,δ-Diphenyl-γ-carboxy-adipinsäure

Wir bemerken, daß wir beim Verseifen der beiden isomeren Nitrile stets fast ausschließlich die soeben beschriebene, bei 220° schmelzende Säure erhielten. Es scheint aber in dem oben erwähnten, bei der Verseifung sich abscheidenden Bariumsalz das Salz einer isomeren Säure in kleiner Menge vorzuliegen. Die daraus frei gemachte Säure ist bedeutend leichter in verdünntem Alkohol löslich. Sie löst sich auch in Wasser und krystallisiert daraus in Form kleiner Prismen. Sie zersetzt sich ebenfalls unter CO_2-Entwicklung, jedoch bei 195—196°. Ob dabei die gleiche Ketonsäure entsteht, konnten wir wegen der geringen Ausbeuten noch nicht feststellen.

4,560 mg gaben 11,230 mg CO_2 und 2,340 mg H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6$:		Gefunden:
C	66,7	67,1 %
H	5,2	5,9 „

0,228 g verbrauchten 20,14 ccm n/10-$Ba(OH)_2$.

$C_{19}H_{18}O_6$: Ber. 20,0 ccm n/10-$Ba(OH)_2$.

3-Keto-2,5-diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure, $C_{18}H_{16}O_3$

Diese Säure entsteht sehr glatt, wenn die soeben beschriebene Adipinsäure einige Zeit auf 220—230° erhitzt wird. Sobald in der Schmelze keine Gasblasen mehr aufsteigen, wird das glasig erstarrte Produkt in warmem Äther gelöst. Bei Verarbeitung größerer Mengen krystallisiert die Ketonsäure direkt fast rein aus, sonst wird sie am besten zunächst aus Chloroform gereinigt. Aus Äther bildet sie lange verfilzte Nädelchen. Schmp. 158°. Ist sie ganz rein, so läßt sie sich auch aus Wasser umkrystallisieren. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt sie keine Färbung. Brom wird nicht von ihr entfärbt.

Nach sehr mühsamem Reinigungsverfahren haben wir diese Säure bereits früher erhalten (vgl. erste Arbeit S. 220), und zwar in sehr schlechter Ausbeute beim Kochen des Nitrils mit Kalilauge. Wir glaubten ihr damals die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_3$ zulegen zu müssen.

0,2053 g gaben 0,5803 g CO_2 und 0,1077 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	77,1	77,1 %
H	5,7	5,7 „

Titration: 0,1243 g verbrauchten 4,32 ccm n/10-NaOH. Ber. 4,4 ccm.
0,1707 g „ 5,68 ccm n/10-NaOH. 6,0 ccm.
0,3212 g „ 11,79 ccm n/10-$Ba(OH)_2$. 11,5 ccm.

Mol.-Gew. nach Rast: 0,215 mg gaben 3,160 mg Campher. $\Delta = 8$.
Mol.-Gew.: Ber. 280. Gef. 323.

Das Oxim der Säure bildet sich, wenn man sie mit freiem Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und zersetzt sich unter Rotfärbung bei 183°, indem es schon vorher sintert.

5,121 mg gaben 0,209 ccm N bei 13° und 715 mm.
5,204 mg „ 0,217 ccm N bei 14° „ 715 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2.NOH$:		Gefunden:	
N	4,7	4,66	4,58 %

Den Methylester der Säure bereiteten wir durch Kochen ihres Natriumsalzes mit Jodmethyl. Das Silbersalz eignet sich nicht, da es sehr leicht zersetzlich ist. Der Ester krystallisiert leicht aus Methylalkohol und schmilzt bei 99°.

2,5-Diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure, $C_{18}H_{18}O_2$

Kocht man die Ketonsäure nach Clemensen mit amalgamiertem Zink und konzentrierter Salzsäure, so verwandelt sie sich nach und nach in ein Öl. Man nimmt dieses mit Äther auf und schüttelt es mit Sodalösung aus. Die aus letzterer in Freiheit gesetzte Säure wurde zuerst aus Essigester, dann aus Petroläther umkrystallisiert. Die glasglänzenden, großen Krystalle schmelzen bei 119—120°. Die Analyse und das sonstige Verhalten der Säure zeigen, daß eine vollständige Reduktion der Ketongruppe eingetreten ist.

0,3429 g gaben 0,7114 g CO_2 und 0,1505 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2$:		Gefunden:
C	81,2	79,9 %
H	6,8	6,9 „

Titration: 0,3550 g verbrauchten 13,50 ccm n/10-NaOH. Ber. 13,4.

Das in der gewöhnlichen Weise hergestellte Bariumsalz krystallisiert sehr schön aus verdünntem Alkohol. Bei der Analyse gaben:

2,825 g Substanz 1,003 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{18}H_{17}O_2)Ba$:		Gefunden:
Ba	20,6	20,9 %

Oxydation der 3-Keto-2,5-diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure

Die Oxydation mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) liefert unter starker Gelbfärbung ein öliges Produkt, aus dem sich nach langwieriger Reinigung geringe Mengen einer Säure isolieren ließen, die unscharf bei etwa 225° schmilzt, indem sie zum Teil sublimiert und sich vorher schwarz färbt. Aus wäßrigem Alkohol krystallisiert sie in Nädelchen. Wir vermuteten in ihr eine α,β-Diphenylglutarsäure. Die Keto-diphenyl-cyclopentamethylensäure hätte dann eine andere Konstitution haben müssen, als ihr tatsächlich zukommt. Wir stellten uns die α,β-Diphenylglutarsäure nach Borsche[1]) her und überzeugten uns, daß sie nicht identisch mit unserer durch Oxydation entstandenen Säure war. Die Analyse der letzteren zeigt auch, daß ihre Zusammensetzung eine ganz andere ist.

0,4090 mg gaben 7,760 mg CO_2 und 1,125 mg H_2O.

	Gef.:	C = 51,8 %. H = 3,0 %.
$C_6H_6O_4$ würde erfordern:		C = 51,4 „. H = 2,9 „.

Wir vermögen vorläufig nichts über ihre Konstitution auszusagen.

Glatte Oxydation und damit Sicherstellung der Konstitution der Cyclopentamethylensäure erreichten wir durch Oxydation in alkalischer Lösung mittels Permanganat. Die Entfärbung des Permanganats erfolgt langsam und es werden rund 2 Atome Sauerstoff pro Mol. Säure verbraucht, was mit der Theorie im Einklang steht. Hat man vom Manganschlamm abgesaugt und eingeengt, so extrahiert man gründlich mit Äther, vertreibt diesen und behandelt den Rückstand mit der gerade ausreichenden Menge verdünnter Sodalösung. Dabei bleibt eine

[1]) Ber. 42, 4497 (1909).

kleine Menge eines nicht saueren Bestandteils zurück. Man fällt die Säure mit Salzsäure aus und krystallisiert sie aus Essigester um. Sie schmilzt bei 152° und erwies sich als β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure.

4,200 mg gaben 4,725 mg CO_2 und 2,340 mg H_2O.
0,2065 g „ 0,5712 g CO_2 „ 0,1139 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:		Gefunden:	
C	76,1	76,1	75,4 %
H	6,0	6,2	6,2 „

Mol.-Gew. nach Rast: 0,181 mg gaben 4,789 mg Campher. $\Delta = 7$.
Mol.-Gew.: Ber. 268. Gef. 208.

Nach Stobbe[1]) schmilzt die Säure bei 152—153,5°; nach Vorländer[2]) bei 155—156°.

Das in gewöhnlicher Weise hergestellte Semicarbazon, das gut aus wäßrigem Alkohol krystallisiert, zersetzte sich bei etwa 205°, Stobbe gibt einen etwas höheren Schmp. 212 bis 213° an.

3,024 mg gaben 0,375 ccm N bei 24° und 708 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_3N_3$:		Gefunden:
N	12,9	13,3 %

Verbindung $C_{19}H_{15}N_3$, Schmp. 198°

Am Schluß des allgemeinen Teiles wurde diese Verbindung kurz erwähnt. Sie krystallisiert als erste Verbindung aus dem ursprünglichen Reaktionsprodukt aus (S. 161). In Alkohol oder Essigester ist diese Substanz ziemlich schwer löslich. Sie bildet perlmutterglänzende Plättchen vom Schmp. 198°.

0,1607 g gaben 0,4871 g CO_2 und 0,0827 g H_2O.
3,710 mg „ 0,484 ccm N bei 20° und 714 mm.
3,614 mg „ 9,478 ccm N bei 21° „ 715 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3$:		Gefunden:	
C	80,0	79,7	— %
H	5,3	5,6	— „
N	14,7	14,3	14,5 „

Mol.-Gew. nach Rast: 1,306 mg gaben 0,091 mg Campher. $\Delta = 9$.
1,441 mg „ 0,067 mg „ . $\Delta = 6$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Mol.-Gew.	285	294	294

[1]) Ber. **34**, 655 (1901).
[2]) Ann. Chem. **294**, 332.

Die bisher angestellten Versuche zur Konstitutionsermittlung dieser Verbindung haben noch zu keinem Resultat geführt. Beim Erwärmen mit Alkalien färbt sich die Verbindung violett, bei Gegenwart von Alkohol erhält man eine tief indigoblaue Lösung, die an der Luft sich rotbraun verfärbt. Beim Ansäuern dieser Lösung zeigt sich, daß Blausäure abgespalten worden ist. Weniger eingreifend wirkt Kochen mit Barytwasser. Entweicht dabei fast kein Ammoniak mehr, so findet man in der Flüssigkeit eine neue Verbindung suspendiert. Etwas Bariumcarbonat wird mit Salzsäure entfernt. Der Rückstand löst sich tiefbraun in Alkohol, aus dem eine schwach grünlichblau gefärbt Verbindung in verfilzten Nädelchen auskrystallisiert. Sie färbt sich bei etwa 165° rot und zersetzt sich bei 194—197°.

0,1552 g gaben 0,4752 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.
6,332 mg „ 0,588 ccm N bei 23° und 715 mm.
7,440 mg „ 0,715 ccm N bei 22° „ 714 mm.

Gef.: C = 83,51 %. H = 5,73 %. N = 10,07? und 10,42 %,

daraus $C_{18}H_{15}N_2$ berechnet, soll:

C = 83,4 %. H = 5,7 %. N = 10,8 %.

Die Analyse stimmt gut auf die Formel $C_{18}H_{15}N_2$, wonach die Verbindung lediglich durch Verlust einer CN- bzw. HCN-Gruppe entstanden wäre.

Kocht man die Verbindung 198° mit konzentrierter Salzsäure oder besser mit Schwefelsäure (1 Teil konz. H_2SO_4 + 2 Tle. Wasser) unter Zufügung von etwas Alkohol, so verwandelt sie sich in ein Öl, das in der Kälte erstarrt und nur schwer in Soda löslich ist. Da hierbei keine Kohlensäureentwicklung zu beobachten ist, dürfte es sich nicht um eine Säure handeln. Man krystallisiert aus Methylalkohol, dann aus Äther um, und erhält daraus glasglänzende Prismen vom Schmp. 156°.

0,1900 g gaben 0,5567 g CO_2 und 0,0823 g H_2O.
3,168 mg „ 0,284 ccm N bei 19° und 710 mm.
3,220 mg „ 0,299 ccm N bei 19° „ 710 mm.

Gef.: C = 79,9 %. H = 4,84 %. N = 9,79 und 10,10 %.

Erwärmt man eine Lösung dieser Verbindung in Natronlauge kurze Zeit, so färbt sich die Lösung rotbraun. Beim Ansäuern entwickelt sich Blausäure und es fällt eine Ver-

bindung aus, die aus verdünntem Methylalkohol in tafelförmigen Plättchen krystallisiert und bei 156° schmilzt.

0,1597 g gaben 0,4886 g CO_2 und 0,0714 g H_2O.
4,000 mg „ 0,236 ccm N bei 18° und 711 mm.
3,200 mg „ 0,4626 ccm N bei 20° und 710 mm.

Gef: C = 83,44 %. H = 5,0 %. N = 6,64 und 6,64 %.

Meinem Assistenten, Dr. Airoldi, danke ich auch hier für seine Unterstützung, besonders für die Ausführung der Analysen.